

# Die Kristall- und Molekülstruktur des 6,6-Bisdimethylamino-fulvens

von  
Reinhild Böhme geb. Salamon  
aus  
Berlin

1970

1972 # 87







# Die Kristall- und Molekülstruktur des 6,6-Bisdimethylamino-fulvens

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt  
von  
**Reinhild Böhme geb. Salamon**  
aus  
Berlin

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-  
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1970

|                        |                            |
|------------------------|----------------------------|
| Dekan:                 | Prof. Dr. W. Jaenicke      |
| Erstberichterstatter:  | Priv. Doz. Dr. H. Burzlaff |
| Zweitberichterstatter: | Prof. Dr. K. Brodersen     |

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom September 1968 bis zum September 1970 im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn Priv. Doz. Dr. H. Burzlaff möchte ich für die vielfachen Anregungen und die ständige Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Dem Direktor des Mineralogischen Institutes der Universität Erlangen-Nürnberg, Herrn Prof. Dr. Th. Ernst danke ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes. Weiterhin bedanke ich mich bei dem Direktor des Mineralogischen Institutes der Universität Marburg/Lahn, Herrn Prof. Dr. E. Hellner für die freundliche Überlassung des automatischen Einkristalldiffraktometers zur Durchführung der Messungen. Ferner bin ich den Mitarbeitern des hiesigen Rechenzentrums für die Betreuung der Rechnungen zu Dank verpflichtet.

## Inhaltsverzeichnis

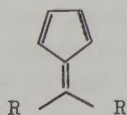
|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Einleitung                                                      | 1  |
| 2. Raumgruppenbestimmung und Datensammlung                         | 3  |
| 3. Strukturbestimmung                                              | 5  |
| 1. Strukturbestimmung mit Hilfe der Pattersonfunktion              | 7  |
| 1. Die Pattersonfunktion                                           | 7  |
| 2. Das Superpositionsverfahren                                     | 8  |
| 3. Resymmetrisierung                                               | 9  |
| 4. Zuspitzung                                                      | 16 |
| 5. Anwendung auf das Fulven $C_{10}H_{16}N_2$                      | 17 |
| 2. Direkte Methoden                                                | 20 |
| 1. Normierung                                                      | 20 |
| 2. Die Sayre-Formel                                                | 23 |
| 3. Die Tangensformel                                               | 26 |
| 4. Karle-Beurskens-Verfahren, Nullpunktswahl                       | 27 |
| 5. Anwendung direkter Methoden auf das 6,6-Bisdimethylamino-fulven | 31 |
| 4. Strukturverfeinerung                                            | 37 |
| 1. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate            | 37 |
| 2. Absorptionskorrektur                                            | 40 |
| 5. Struktur- und Molekülbeschreibung                               | 45 |
| 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren                              | 47 |
| 2. Winkel und Abstände                                             | 49 |
| 3. Schwingungsellipsoide und Ebenen                                | 50 |
| Anhang 1: Gemessene und beobachtete Strukturfaktoren               | 51 |
| Anhang 2: Absorptionsprogramm                                      | 56 |
| Zusammenfassung                                                    | 64 |
| Literaturverzeichnis                                               | 65 |

## 1. Einleitung

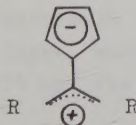
Die Aufklärung nichtzentrosymmetrischer Strukturen mit nur gleichen oder ungefähr gleichen Atomen bereitet auch heute noch trotz des Einsatzes großer elektronischer Rechenanlagen in vielen Fällen ziemliche Schwierigkeiten. Es liegt nahe, zur Überwindung dieser Schwierigkeiten eine Reihe von nichtzentrosymmetrischen Strukturen mit verschiedenen Methoden aufzuklären, um durch einen Vergleich der dabei gewonnenen Erfahrungen Wege zu finden, die auch in schwierigen Fällen zu einer Lösung führen. Aus diesem Grunde wurden in der kristallographischen Abteilung des hiesigen Mineralogischen Institutes Untersuchungen vor allem an nichtzentrosymmetrischen organischen Strukturen begonnen.

Wegen des mit der Röntgenstrukturanalyse verbundenen Aufwandes schien es angebracht, diese methodische Zielsetzung mit einer chemischen Fragestellung zu verbinden. Aus der Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg erwuchs so die Strukturuntersuchung an den heterosubstituierten Fulvenen. In einer Voruntersuchung [3] wurden von zwölf Vertretern dieser Substanzengruppe die Gitterkonstanten und möglichen Raumgruppen bestimmt. Es zeigte sich, daß hinreichend viele nichtzentrosymmetrische Vertreter vorhanden sind; die Auswahl der zuerst bestimmten Strukturen erfolgte aufgrund von Überlegungen, die aus der chemischen Problematik stammen.

Spektroskopische Daten ( NMR, IR und UV ) sowie Dipolmomente erlauben die qualitative Aussage, daß der Bindungszustand der heterosubstituierten Fulvene eine Zwischenstellung einnimmt : Er läßt sich weder als typisch gekreuzt



(A)



(B)

konjugiertes Doppelbindungssystem im Sinne der mesomeren Grenzform A noch als typisch nicht-benzoider aromatischer Carbocyclus im Sinne der mesomeren Grenzform B beschreiben. Von chemischer Seite wurde vermutet, daß im 6,6-Äthylendimercapto-fulven ein Vertreter vorliegt, der am ehesten der Grenzform A entspricht, während das 6,6-Bisdimethylamino-fulven sich stark der Grenzform B annähert. Der erste Teil dieser Vermutung konnte inzwischen durch die Strukturbestimmung am 6,6-Äthylendimercapto-fulven bestätigt werden [4] , die Richtigkeit auch des zweiten Teiles wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt.

## 2. Raumgruppenbestimmung und Datensammlung

Das 6,6-Bisdimethylamino-fulven bildet prismatische Säulen {101}. Für die röntgenographischen Untersuchungen standen geeignete Kristalle von 0,1 - 0,5 mm Säulendurchmesser zur Verfügung. Aus Schwenk- und Weißenbergaufnahmen (equi-inclination) um zwei zueinander senkrechte Achsen ergaben sich als angenäherte Gitterkonstanten [3]:

$$\begin{array}{lll}
 a_0 = 13,41 \text{ \AA} & & a_0^* = 0,0746 \text{ \AA}^{-1} \\
 b_0 = 7,85 \text{ \AA} & \text{oder für das} & b_0^* = 0,1274 \text{ \AA}^{-1} \\
 & \text{reziproke} & \\
 c_0 = 9,42 \text{ \AA} & \text{Gitter} & c_0^* = 0,1062 \text{ \AA}^{-1} \\
 \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ & & \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ
 \end{array}$$

Die Weißenbergaufnahmen zeigten, daß nur Reflexe mit

$$\begin{array}{ll}
 hk0 \text{ mit } h=2n+1 & \text{und} \\
 0kl \text{ mit } k+l=2n+1
 \end{array}$$

systematisch ausgelöscht sind. Es ist also eine Gleitspiegelebene  $n$  in  $a$ -Richtung und eine Gleitspiegelebene  $a$  in  $c$ -Richtung vorhanden. Auf Grund der Auslöschungen kann jedoch nicht entschieden werden, ob das Fulven in der Raumgruppe

$$\begin{array}{lll}
 Pnma & D_{2h}^{16} & \text{oder} \\
 Pn2_1a & C_{2v}^9
 \end{array}$$

kristallisiert.

Die Integralintensitäten wurden auf dem Rechner-gesteuerten Weißenberg-Einkristalldiffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg mit Ni-gefilterter  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (40 KV, 20 mA) im  $\omega$ -scan bis  $2\theta = 120^\circ$  gemessen und anschließend durch den Rechner hinsichtlich Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Der verwendete Kristall hatte Abmessungen von etwa  $0,36 \times 0,62 \times 0,73$  mm. Da die Intensitäten der stärksten Reflexe außerhalb des Linearitätsbereichs des Szintillationszählers lagen, wurden die Messungen bei 30 KV und 12 mA wiederholt und die stärksten Re-

flexe über die mittlerer Intensität angeglichen. Als Drehachse wurde die [010]-Richtung verwendet. Es ließen sich insgesamt 1672 Reflexe in acht Schichten (h0l bis h7l) messen. Symmetrieäquivalente Reflexe wurden gemittelt und so die Intensitäten von 769 unabhängigen Reflexen bestimmt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten auf dem Diffraktometer ergab folgende Werte

$$\begin{array}{ll} a_o^* = 0,07492 \text{ \AA}^{-1} & a_o = 13,35 \text{ \AA} \\ b_o^* = 0,12830 \text{ \AA}^{-1} & \text{bzw. } b_o = 7,79 \text{ \AA} \\ c_o^* = 0,10582 \text{ \AA}^{-1} & c_o = 9,45 \text{ \AA} \end{array}$$

Auf Grund des Zellvolumens von  $983 \text{ \AA}^3$ , der Dichte von  $\rho = 1,101 \text{ g/cm}^3$  und des Molekulargewichtes von  $M = 164$  ergibt sich, daß vier Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sind. Da bei  $Z=4$  in der Raumgruppe Pnma das Molekül eine spezielle Punktlage besetzen müßte, würden sich aus der Punktsymmetrie Einschränkungen für den Molekülbau ergeben, die aus sterischen Gründen unwahrscheinlich sind. Deswegen ist die Raumgruppe  $Pn2_1a$  als die wahrscheinlichere anzusehen. Eine Bestätigung dieser Überlegungen erhält man durch den Symmetrietest an den normalisierten Struktur-faktoren (siehe 3.2.1). Die dort mitgeteilten Mittelwerte liegen zwischen den theoretisch berechneten Werten für Zentro- und Nichtzentrosymmetrie; das ist nach den bisherigen Erfahrungen zumeist ein Anzeichen für das Fehlen eines Symmetriezentrums.

### 3. Strukturbestimmung

Da sich die Schrödingergleichung für ein Vielteilchenproblem nicht lösen läßt, eine exakte mathematische Formulierung des Verhaltens von Atomkernen und Elektronen in der kristallinen Materie also nicht möglich ist, betrachtet man die mittlere Elektronendichte  $\rho(\mathcal{U})$ , die den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die Elektronen entspricht. Für Kristalle ist  $\rho(\mathcal{U})$  eine dreidimensional periodische Funktion, deren Perioden durch die Elementarzelle des Kristalls bestimmt werden. Als Lagen der Atome werden die Lagen der Maxima der mittleren Elektronendichte angenommen.  $\rho(\mathcal{U})$  läßt sich wegen der Periodizität als Fourierreihe darstellen:

$$(3-1) \quad \rho(\mathcal{U}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathcal{f}} F(\mathcal{f}) e^{-2\pi i(\mathcal{f}, \mathcal{U})}$$

Dabei bezeichnet  $V$  das Volumen der Elementarzelle,  $F(\mathcal{f})$  die im allgemeinen komplexen Fourierkoeffizienten und  $(\mathcal{f}, \mathcal{U})$  das Skalarprodukt zwischen den Vektoren  $\mathcal{f}$  und  $\mathcal{U}$ . Die Fourierkoeffizienten heißen auch Struktur faktoren. Ein Strukturfaktor besteht also aus Real- und Imaginärteil, oder aus seinem Betrag und dem Phasenwinkel:

$$(3-2) \quad F(\mathcal{f}) = A(\mathcal{f}) + iB(\mathcal{f}) = (|F(\mathcal{f})|, \varphi(\mathcal{f}))$$

Summiert wird in der Beziehung (3-1) über alle Vektoren  $\mathcal{f}=(h,k,l)$  mit  $h, k$  und  $l$  ganz.

Andererseits lassen sich die  $F(\mathcal{f})$  in der Form

$$(3-3) \quad F(\mathcal{f}) = \sum_{j=1}^n f_j(|\mathcal{f}|) e^{2\pi i(\mathcal{f}, \mathcal{U}_j)}$$

darstellen, wenn die  $\mathcal{U}_j$  die Ortsvektoren der  $n$  Atome in der Zelle darstellen.  $f_j(|\mathcal{f}|)$  ist dabei die Fouriertransformierte der als kugelsymmetrisch um den Kern angenommenen Elektronendichte eines isolierten Atoms. (3-3) heißt Struktur faktorgleichung, sie ergibt sich unter gewissen Näherungen aus (3-1) durch Fouriertransformation.

Bei der Beugung von Röntgenstrahlen im Kristall gilt unter bestimmten, im Normalfall zutreffenden Voraussetzungen: für jeden Strukturfaktor, daß das Quadrat seines Betrages der beobachtbaren abgebeugten Integralintensität proportional ist, die Beträge sind also durch das Experiment bestimmbar. Die Phasen der Strukturfaktoren lassen sich dagegen nicht experimentell bestimmen.

Gesucht wird nun die Elektronendichtefunktion  $\rho(\mathbf{r})$ . Dazu muß man die Phasen der Fourierkoeffizienten zumindest näherungsweise bestimmen. Das kann geschehen, indem man unter Ausnutzung gewisser Zusammenhänge zwischen den Phasen und den Beträgen der Strukturfaktoren eine Menge von Näherungsphasen direkt ermittelt. Alle Verfahren, die das anstreben, heißen direkte Methoden.

Der zweite Weg zur Beschaffung der Menge der erforderlichen Näherungsphasen liegt in der Anwendung der Beziehung (3-3), dazu ist die Kenntnis zumindest eines Teiles der Ortsvektoren  $\mathbf{r}_j$  der Atome in der Zelle nötig. Verfahren, die diesen Weg einschlagen, verwenden zumeist die Pattersonfunktion.

Zur Aufklärung der Struktur des 6,6-Bisdimethylamino-fulvens wurden nacheinander beide Wege eingeschlagen.

### 3.1 Strukturbestimmung mit Hilfe der Pattersonfunktion

#### 3.1.1 Die Pattersonfunktion

Wir betrachten das Faltungsintegral der Elektronendichte mit sich selbst:

$$(3.1-1) \quad P(\tilde{u}) = \int_{\mathcal{U}} \rho(\mathcal{U}) \rho(\mathcal{U} + \tilde{u}) d\mathcal{U}$$

Man kann zeigen, daß  $P(\tilde{u})$  aus den experimentell bestimmbareren  $|F(\mathcal{f})|^2$  zu berechnen ist. Einsetzen der Fourierreihe für  $\rho(\mathcal{U})$  in die Gleichung (3.1-1) ergibt nämlich:

$$(3.1-2) \quad \begin{aligned} P(\tilde{u}) &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathcal{f}, \mathcal{f}'} F(\mathcal{f}) F(-\mathcal{f}') \int_{\mathcal{U}} e^{-2\pi i(\mathcal{f}, \mathcal{U}) + 2\pi i(\mathcal{f}', \mathcal{U} + \tilde{u})} d\mathcal{U} \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathcal{f}, \mathcal{f}'} F(\mathcal{f}) F(-\mathcal{f}') e^{2\pi i(\mathcal{f}', \tilde{u})} \int_{\mathcal{U}} e^{-2\pi i(\mathcal{f} - \mathcal{f}', \mathcal{U})} d\mathcal{U} \end{aligned}$$

Ein Integral der Form  $\int_{\mathcal{U}} e^{-2\pi i(\mathbf{k}, \mathcal{U})} d\mathcal{U}$  nimmt für alle  $\mathbf{k} \neq (0, 0, 0)$  den Wert 0 an, es ist nur für  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$  von 0 verschieden und hat dann den Wert 1. Daher verschwinden in (3.1-2) alle Summanden mit  $\mathbf{k} = \mathcal{f} - \mathcal{f}' \neq 0$ , also mit  $\mathcal{f} \neq \mathcal{f}'$  und (3.1-2) geht in

$$(3.1-3) \quad P(\tilde{u}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathcal{f}} F(\mathcal{f}) F(-\mathcal{f}) e^{2\pi i(\mathcal{f}, \tilde{u})}$$

über. Nach dem Friedel'schen Gesetz gilt  $|F(\mathcal{f})| = |F(-\mathcal{f})|$ . Mit  $\varphi(\mathcal{f}) = -\varphi(-\mathcal{f})$  für die Phasen folgt

$$(3.1-4) \quad P(\tilde{u}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathcal{f}} |F(\mathcal{f})|^2 e^{2\pi i(\mathcal{f}, \tilde{u})}$$

oder, indem man die Summanden für  $\mathcal{f}$  und  $-\mathcal{f}$  zusammenfaßt,

$$(3.1-5) \quad P(\tilde{u}) = \frac{1}{V^2} \sum_{h, k, l=0}^{\infty} |F(\mathcal{f})|^2 \cos 2\pi(\mathcal{f}, \tilde{u})$$

Patterson machte auf die physikalische Interpretation [13] der nach ihm benannten Funktion aufmerksam:  $P(\tilde{u})$  wird nur dann groß sein, wenn  $\rho(\mathcal{U})$  und  $\rho(\mathcal{U} + \tilde{u})$  groß sind. Das

wird nur dann der Fall sein, wenn  $\vec{u}$  ein Vektor zwischen zwei Maxima der Elektronendichtefunktion ist, oder anschaulich gesprochen ein Vektor zwischen zwei Atomen in der Zelle. Die Vektoren vom Nullpunkt zu den Maxima in  $P(\vec{u})$  entsprechen also den Vektoren zwischen je zwei Atomen in der Zelle. Man kann die Pattersonfunktion auch als die Ineinanderstellung von  $n$  Bildern einer Kristallstruktur aus  $n$  Atomen  $A_1, \dots, A_n$  auffassen, die so parallel gegeneinander verschoben sind, daß jedes der  $n$  Atome bei genau einem Bild im Ursprung von  $P(\vec{u})$  liegt [18]. Zur Aufklärung der Struktur muß man also eines der  $n$  Bilder aus der Pattersonfunktion isolieren. Dies geschieht mit Hilfe der Superposition.

### 3.1.2 Das Superpositionsverfahren

Beim Superpositionsverfahren werden dazu zwei Exemplare der Pattersonfunktion um  $\vec{u}_0$ , einen Vektor zwischen zwei Atomen in der Zelle, gegeneinander verschoben. Tritt  $\vec{u}_0$  nur einmal als Vektor zwischen zwei Atomen in der Struktur auf, etwa von  $A_j$  nach  $A_k$ , so gibt es genau ein Bild der Struktur in der Pattersonfunktion, in dem  $\vec{u}_0$  vorkommt, nämlich dasjenige, bei dem  $A_j$  im Nullpunkt der Pattersonfunktion liegt. Außer  $\vec{u}_0$  tritt aber auch  $-\vec{u}_0$  als Vektor von  $A_k$  nach  $A_j$  auf, es gibt also ein parallel verschobenes Bild, bei dem  $A_k$  im Ursprung von  $P(\vec{u})$  liegt. Dieses kann durch Verschiebung um  $\vec{u}_0$  in das erste Bild überführt werden. Verschiebt man also zwei Exemplare der Pattersonfunktion um  $\vec{u}_0$  gegeneinander, so fallen außer zufälligen Störungen nur diese beiden Bilder und -wenn sie nicht schon zentrosymmetrisch sind - auch die zugehörigen enantiomorphen Bilder übereinander. Bildet man nun das Minimum  $\tilde{f}$  der überlagerten Funktionen

$$\tilde{f}(\vec{r}) = \min \{P(\vec{r}), P(\vec{r} + \vec{u}_0)\} \quad -$$

man wählt dabei gewöhnlich den Nullpunkt der unverschobenen Pattersonfunktion als Ursprung von  $\tilde{f}$  -, so bleibt genau ein Bild der Struktur übrig und das am Punkt  $1/2 \vec{u}_0$  invertierte [9]. Die Ursache für diese Doppeldeutigkeit

liegt darin, daß die Pattersonfunktion ein Symmetriezentrum im Nullpunkt besitzt. Verschiebt man zwei Exemplare eines zentrosymmetrischen Gebildes gegeneinander, so ist die Summe und der Durchschnitt wiederum zentrosymmetrisch. Das Symmetriezentrum liegt auf der Hälfte des Verschiebungsvektors. Also ist auch  $\tilde{f}$  zentrosymmetrisch.

In zentrosymmetrischen Strukturen treten einfach vorkommende Vektoren  $\tilde{u}_0$  nur zwischen Atomen auf, die über ein Symmetriezentrum verknüpft sind. Bei  $\frac{1}{2}\tilde{u}_0$  liegt dann also auch in  $\tilde{f}$  das Symmetriezentrum der Struktur, d.h. Bild und am Zentrum invertiertes Bild stimmen bei zentrosymmetrischen Strukturen überein.

Bei azentrischen Strukturen muß man noch die beiden enantiomorphen, über das Symmetriezentrum verknüpften Bilder trennen. Die Überlegungen, die dazu bei der Struktur des 6,6-Bisdimethylamino-fulvens gemacht wurden, sollen hier der Anschaulichkeit wegen nur für die Raumgruppe  $Pn2_1a$  erläutert werden. Analoge Überlegungen gelten aber auch für alle anderen Raumgruppen.

### 3.1.3 Resymmetrisierung

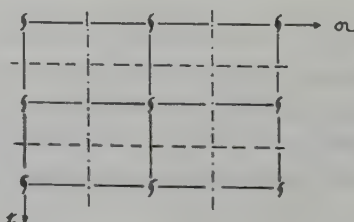
Die Funktion  $\tilde{f}$ , die durch Bilden des Minimums zweier geeignet überschobener Exemplare der Pattersonfunktion entsteht, umfaßt die gesuchte Elektronendichtefunktion  $\rho$ , d.h.  $\tilde{f}$  hat bei geeigneter Wahl der Nullpunkte mindestens an all den Stellen Maxima, an denen  $\rho$  Maxima aufweist. Außerdem können aber in  $\tilde{f}$  zusätzliche Maxima auftreten, die durch zufällige Überlagerung von Pattersonmaxima oder durch das Auftreten des enantiomorphen Bildes entstehen. Diese Störungen machen das Erkennen eines Strukturbildes in  $\tilde{f}$  bei wachsender Größe der Struktur unmöglich. Besitzt eine Struktur jedoch höhere Symmetrie als  $P\bar{1}$ , so kann man die zusätzlichen Symmetrieelemente in  $\rho$  zur weiteren Reduktion von  $\tilde{f}$  heranziehen, indem man alle Maxima aus  $\tilde{f}$  entfernt, die der Symmetrie von  $\rho$  widersprechen. Dieser Vorgang wird Resymmetrisierung genannt. Die Schwierigkeit

bei der Resymmetrisierung besteht jedoch darin, daß man die Lage der Symmetrieelemente von  $\mathcal{S}$  relativ zum willkürlichen Nullpunkt von  $\tilde{\mathcal{S}}$  nicht kennt. Man kann nun die Lagemöglichkeiten für die einzelnen Symmetrieelemente einschränken: Nimmt man in der Elementarzelle von  $\tilde{\mathcal{S}}$  an irgendeiner Stelle eines der Symmetrieelemente von  $\mathcal{S}$  an, so können nur solche Maxima dem Strukturbild angehören, die über dieses Symmetrieelement gekoppelt sind, alle anderen sind zu eliminieren. Da aber die beiden Maxima, die für die Überschiebung verwendet wurden, unter allen Umständen zum Strukturbild gehören müssen, sind nur solche Lagen des Symmetrieelementes möglich, bei denen diese beiden Maxima nicht eliminiert werden. Dieser Zusammenhang soll am Beispiel der Raumgruppe  $Pn2_1a$  erläutert werden.

Die Raumgruppe  $Pn2_1a$  gehört zur Punktgruppe  $m2m$ . Diese wiederum besteht aus zwei Spiegelebenen  $m_a$  und  $m_c$ , die aufeinander senkrecht stehen; in ihrer Schnittgeraden entsteht eine zweizählige Achse in  $b$ -Richtung. Diese Punktgruppe erklärt drei aufeinander senkrecht stehende durch Symmetrie ausgezeichnete Richtungen, nämlich die beiden Spiegelebenennormalen und die Richtung der zweizähligen Achse. Da aber alle Punkte auf der Drehachse gegenüber den Symmetrieeoperationen der Gruppe invariant bleiben, gibt es nicht nur einen symmetrieelementausgezeichneten Punkt, der als Ursprung gewählt werden kann, jeder Punkt auf der Achse kann Ursprung sein, d.h.  $m2m$  ist eine hemimorphe Gruppe.

Beim Übergang zur Raumgruppe  $Pn2_1a$  wird aus der zweizähligen Achse von  $m2m$  eine zweidimensionale Schar von Schraubenachsen mit Schraubkomponenten  $1/2$  in  $y$ -Richtung. Legt man den Ursprung auf eine der  $2_1$ -Achsen, dann wird die Projektion in Richtung  $y$  zentrosymmetrisch. Zwischen je zwei translatorisch gleichwertigen Achsen befindet sich eine weitere ungleichwertige.

Symmetriegerüst  
von  $Pn2_1a$



Aus der Spiegelebene  $m_a$  wird in der Raumgruppe eine Gleitspiegelebene  $n_a$ , bei der die Spiegelung mit einer Gleitung um  $1/2(b+c)$  gekoppelt ist. Aus der Spiegelebene  $m_c$  entsteht eine Gleitspiegelebene  $a_c$ , bei der die Spiegelung mit einer Gleitung um  $1/2a$  verbunden ist. Da die  $2_1$ -Achse im Nullpunkt gewählt wurde und als Produkt der beiden Gleitspiegelebenen dargestellt werden kann, müssen  $n_a$  um  $1/4$  in  $a$  und  $a_c$  um  $1/4$  in  $c$  aus dem Nullpunkt herausgerückt sein. Da dieser Raumgruppe keine Symmetrieelemente ohne translative Anteile angehören, gibt es neben der allgemeinen Punktlage keine speziellen.

Man erhält die Symmetrie der Pattersonfunktion zu einer vorgegebenen Struktur, indem man bei allen Symmetrieelementen die translativen Anteile im Raumgruppensymbol wegläßt, gegebenenfalls ein Symmetriezentrum hinzufügt und die Translationsgruppe beibehält. Dies führt für  $Pn2_1a$  auf die Raumgruppe  $P \overset{222}{mmm}$ .

Überschiebt man zwei Exemplare der Pattersonfunktion mit der Symmetrie  $Pmmm$  und bildet das Minimum, so erhält man ein  $\tilde{f}(y)$  mit orthorhombischer Metrik, aber der Symmetrie  $P\bar{1}$ . Das Symmetriezentrum liegt nicht im Nullpunkt, sondern ist um die Hälfte des Überschiebungsvektors  $u$  verschoben. Durch Anfangs- und Endpunkt von  $u$  sind die beiden Punkte gegeben, die zu dem zu isolierenden Strukturbild gehören. Nach unserer Nullpunktswahl erhalten sie die Koordinaten  $P_1 = (0,0,0)$  und  $P_2 = (x_0, y_0, z_0)$ .

Da in  $Pn2_1a$  nur zwei erzeugende Symmetrieeoperationen erforderlich sind, genügt es, die Lage der Gleitspiegelebenen  $n_a$  und  $n_c$  zu finden, dann ist die Lage der  $2_1$ -Achse und damit die Lage des Ursprungs in  $x$ - und  $z$ -Richtung bestimmt. In  $y$ -Richtung kann der Ursprung wegen der Hemimorphie willkürlich festgelegt werden.

Liegt nun eine Gleitspiegelebene  $a_c$  um  $1/2$  gegen den willkürlich gewählten Nullpunkt von  $\tilde{f}(x,y,z)$  verschoben, so geht ein Punkt  $P = (x,y,z)$  in einen Punkt mit den Koordinaten  $(x+1/2, y, \zeta - z)$  über, also

$$P_1 = (0,0,0) \quad \text{in} \quad P_1' = (1/2, 0, \zeta)$$

$$P_2 = (x_0, y_0, z_0) \quad \text{in} \quad P_2' = (x_0 + 1/2, y_0, \zeta - z_0)$$

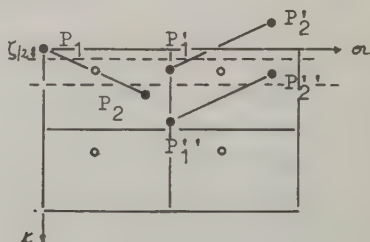
Durch die Symmetriezentren in  $\tilde{\zeta}$  geht

$$P_1' \quad \text{über} \quad \text{in} \quad P_2'' = (1/2 + x_0, y_0, z_0 - \zeta)$$

$$P_2' \quad \text{über} \quad \text{in} \quad P_1'' = (1/2, 0, 2z_0 - \zeta)$$

oder in translatorisch gleichwertige Punkte. Man braucht also nur das Vorhandensein der Maxima  $P_1'$  und  $P_1''$  nachzuprüfen,

Enantiomorphe Gleit-  
spiegelebenen  $a$  u.  $a'$



dann folgt die Existenz der anderen beiden Maxima aus der Zentrosymmetrie von  $\tilde{\zeta}$ . Die Maxima  $P_1''$  und  $P_2''$  gehen aber aus  $P_1$  und  $P_2$  auch durch Anwenden einer Gleitspiegelebene  $a'_c$  hervor, die um  $z_0 - 1/2 \zeta$  gegen 0 verschoben ist. Beide Gleitspiegelebenen gehen durch die Symmetriezentren in  $\tilde{\zeta}$  ineinander über und gehören zu Symmetriegerüsten enantiomorpher Formen der Struktur.

Der dargelegte Sachverhalt läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Jedes Paar von Maxima auf der Geraden  $(1/2, 0, w)$ , bei dem die Summe der z-Koordinaten  $w_1$  und  $w_2$  gleich  $2z_0$  ist, gibt Anlaß zu einer möglichen Gleitspiegelebene  $a_c$ ; es ist zu berücksichtigen, daß wegen der Zentrosymmetrie von  $\tilde{\zeta}$  eine zweite (enantiomorphe) Gleitspiegelebene  $a'$  entsteht.  $a_c$  ist um  $1/2 w_1$  und  $a'_c$  um  $z_0 - 1/2 w_1$  in c-Richtung gegenüber dem willkürlichen Ursprung von  $\tilde{\zeta}$  verschoben.

Liegt eine Gleitspiegelebene  $n_a$  um  $\xi/2$  gegen den Nullpunkt von  $\tilde{\zeta}$  verschoben, so geht ein Punkt  $P=(x,y,z)$  in  $P' = (\xi -x, y+1/2, z+1/2)$  über, also die Punkte

$$\begin{array}{ll} P_1=(0,0,0) & \text{in } P_1' = (\xi, 1/2, 1/2) \text{ und} \\ P_2=(x_0, y_0, z_0) & \text{in } P_2' = (\xi -x_0, y_0+1/2, z_0+1/2). \end{array}$$

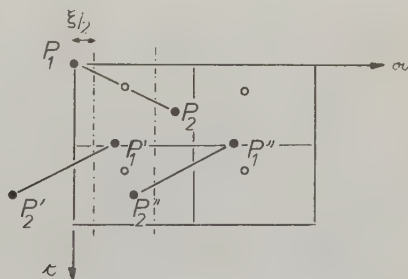
Durch die Symmetriezentren in  $\tilde{\zeta}$  geht

$$P_1' \quad \text{über} \quad \text{in} \quad P_2'' = (-\xi + x_0, y_0+1/2, z_0+1/2)$$

$$\text{und} \quad P_2' \quad \text{über} \quad \text{in} \quad P_1'' = (-\xi + 2x_0, 1/2, 1/2)$$

oder in translatorisch gleichwertige Punkte. Nachzuprüfen braucht man wieder nur, ob Maxima in  $P_1'$  und  $P_1''$  vorhanden sind, die Existenz der anderen beiden Maxima folgt dann aus der Zentrosymmetrie von  $\tilde{\zeta}$ . Es gehen aber  $P_1''$  und  $P_2''$  auch durch eine Gleitspiegelebene  $n$  aus  $P_1$  und  $P_2$  hervor, wenn  $n$  um  $x_0 - 1/2 \xi$  gegen  $0$  verschoben ist.

Enantiomorphe Gleitspiegelebenen  $n$  u.  $n'$



Beide Gleitspiegelebenen werden durch das Symmetriezentrum ineinander überführt und gehören zu enantiomorphen Bildern der Struktur.

Ein Paar von Maxima auf der Geraden  $(u, 1/2, 1/2)$  gibt also Anlaß zu einer möglichen Lage für eine Gleitspiegelebene  $n_a$ ,

wenn die Summe ihrer beiden x-Koordinaten  $u_1$  und  $u_2$  gleich  $2x_0$  ist. Durch das Symmetriezentrum in  $\tilde{\gamma}$  entsteht eine weitere Gleitspiegelebene  $n'_a$ . Sie gehört zum enantiomorphen Bild, wenn  $n_a$  zum Strukturbild gehört.  $n_a$  ist um  $1/2 u_1$  und  $n'_a$  um  $2x_0 - u_1$  in a-Richtung gegen den Ursprung von  $\tilde{\gamma}$  verschoben.

Die Lage der  $2_1$ -Achse ist durch die Lage der Gleitspiegelebenen  $n$  und  $a$  festgelegt, da die Schraubenachse das Produkt der beiden Gleitspiegelebenen ist. Ist  $n_a$  um  $\xi/2$  gegen den Nullpunkt verschoben und  $a_c$  um  $\zeta/2$ , so geht ein beliebiger Punkt  $P=(x,y,z)$  durch  $a_c$  in  $(x+1/2, y, \zeta-z)$  über und dann durch  $n_a$  in den Punkt mit den Koordinaten  $(1/2+\xi-x, y+1/2, \zeta-z+1/2)$ . Durch die zweizählige Schraubenachse wird also

$$P_1 = (0,0,0) \quad \text{in} \quad P'_1 = (1/2+\xi, 1/2, \zeta+1/2)$$

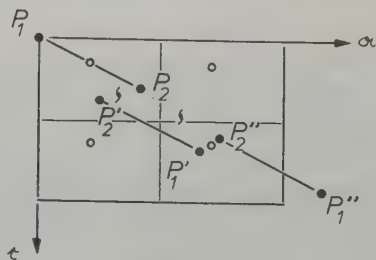
und  $P_2 = (x_0, y_0, z_0) \quad \text{in} \quad P'_2 = (1/2+\xi-x_0, 1/2+y_0, \zeta+1/2-z_0)$

überführt und die Symmetriezentren in  $\tilde{\gamma}$  liefern Maxima in

$$P''_1 = (1/2-\xi+x_0, 1/2+y_0, 1/2-\zeta+z_0) \quad \text{und in}$$

$$P''_2 = (1/2-\xi+2x_0, 1/2, 1/2-\zeta+2z_0).$$

Enantiomorphe Schrauben-  
achsen  $2_1$  und  $2'_1$

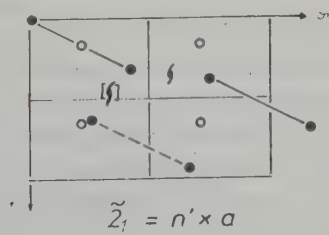
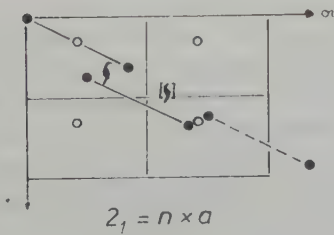
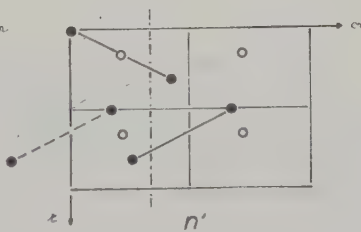
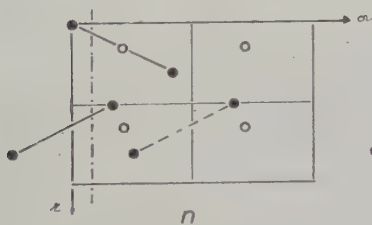
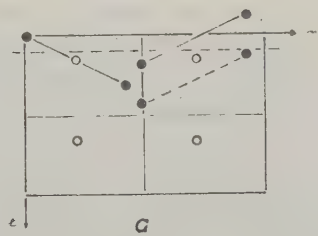
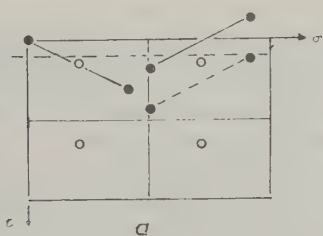


Die Punkte  $P_1'$  und  $P_2'$  lassen sich aber auch durch eine zweite  $2_1$ -Achse direkt aus  $P_1$  und  $P_2$  erzeugen; diese  $2_1$ -Achse entsteht aus der ersten wiederum durch Inversion an einem der Symmetriezentren von  $\tilde{S}$ .

Durch das Auftreten enantiomorpher Gleitspiegelebenenpaare entsteht eine zusätzliche Vieldeutigkeit für die möglichen Symmetriegerüste: Aus den enantiomorphen Paaren  $n, n'$  und  $a, a'$  lassen sich vier Kombinationen bilden:

$n, a$        $n, a'$        $n', a$        $n', a'$

Jede dieser Kombinationen liefert eine  $2_1$ -Achse. Es ist aber in  $\tilde{S}$  nur ein enantiomorphes Paar von  $2_1$ -Achsen vorhanden,



nämlich  $2_1, 2'_1$ . Daher ist es möglich, unter Verwendung der Bedingungen  $n$ , die die  $2_1$ -Achsen an die Lagen der Maxima stellen, deren Vieldeutigkeit von zwei enantiomorphen Paaren auf eines zu reduzieren, wie aus den Abbildungen zu ersehen ist. Aus dem verbleibenden enantiomorphen Paar wird eines der Symmetriegerüste ausgewählt und  $\tilde{f}$  mit seiner Hilfe re-symmetrisiert.

### 3.1.4 Zuspitzung

Bei der Berechnung der Pattersonfunktion aus den experimentell bestimmten Werten für die  $|F(\mathbf{g})|^2$  ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten:

1.) Hat man  $n$  Atome in der Elementarzelle der Struktur, so enthält die Elementarzelle der Pattersonfunktion  $n^2$  Maxima von denen  $n(n-1)$  außerhalb des Nullpunktes liegen. Außerdem sind die Maxima von  $P(\tilde{u})$  ausgedehnter als die von  $\rho(\mathbf{r})$ . Man muß also in  $P(\tilde{u})$  mit Überlappungen rechnen.

2.) Auf Grund der geometrischen Bedingungen für die Reflexion kann man die  $|F(\mathbf{g})|$  nur für einen beschränkten Teil des reziproken Gitters bestimmen. Man hat an Stelle von (3.1-5) nur eine durch endlich viele Summanden bestimmte Näherung für  $P(\tilde{u})$ . Dadurch wird ein unruhiger Untergrund erzeugt, hervorgerufen durch die Abbruchswellen.

3.) Weiterhin ist die thermische Bewegung der Atome im Kristall zu berücksichtigen. Sie führt zu einer Verbreiterung der Maxima der mittleren Elektronendichtefunktion  $\rho(\mathbf{r})$  und damit auch zu einer weiteren Verschmierung der Maxima von  $P(\tilde{u})$ .

Um schärfere Maxima zu erhalten, kann man die Pattersonfunktion zuspitzen: An Stelle der wirklichen Elektronendichtefunktion  $\rho$  betrachten wir eine solche  $\rho'$ , die von punktförmigen Atomen mit gleicher Ladung an den Orten der Maxima von  $\rho$  gebildet wird. Für die Fourierkoeffizienten  $F'(\mathbf{g})$  dieser idealisierten Struktur müßte dann

$$F'(\mathbf{g}) = F_{\text{obs}}(\mathbf{g}) \left( \sum_j z_j \right) / \left( \sum_j f_j(\mathbf{g}) \right)$$

gelten, oder bei Berücksichtigung der thermischen Schwingung

der Atome

$$F'(\ell) = F_{\text{obs}}(\ell) \frac{\sum_j z_j}{e^{-B_0 |\ell|^2/4} \sum_j f_j(|\ell|)}$$

Nähert man die Atomfaktorkurven  $f_j(|\ell|)$  durch eine exponentialfunktion

$$f_j(|\ell|) = f_j(\vartheta) = c_j e^{-2\pi(\sin\vartheta/\lambda)^2}$$

an, mit einer für die Atomsorte charakteristischen Konstanten  $c_j$ , die von  $\sin\vartheta$  unabhängig ist, dann wird

$$(3.1-6) \quad F'(\ell) = C F_{\text{obs}}(\ell) e^{B(\sin\vartheta/\lambda)^2}$$

Die von diesen Strukturfaktoren erzeugte Pattersonfunktion sollte punktförmige Maxima zeigen. Den  $F(\ell)$  mit großem  $|\ell|$  wird jetzt aber ein größeres Gewicht eingeräumt. Deshalb macht sich der Abbruchseffekt bei zugespitzten Pattersonsynthesen stärker bemerkbar als bei nicht zugespitzten. Die zugespitzte Funktion hat ein schlechteres Konvergenzverhalten. In der Praxis wählt man einen Mittelweg. Man spitzt so weit zu, daß man besser aufgelöste Maxima erhält, die Störanteile aber nicht zu groß werden. Im allgemeinen wählt man  $B$  zwischen  $B_0$  und  $B_0 + 2\pi$ . Die Konstante  $C$  in (3.1-6) ist von untergeordnetem Interesse, da die Pattersonsynthese für den Computerausdruck sowieso durch einen passenden Skalenfaktor auf geeignete Funktionswerte gebracht werden muß.

### 3.1.5 Anwendung auf das Fulven $C_{10}H_{16}N_2$

Die zur Strukturbestimmung am betrachteten Fulven benützte Pattersonsynthese wurde mit dem Faktor  $e^{B|\ell|^2/4}$  mit  $B=7$  zugespitzt, bei dem die Auflösung der Maxima hinreichend schien. Das Nullpunktmaximum  $P(0)$  wurde auf den willkürlich gewählten <sup>Wert</sup> ~~Faktor~~ 256 festgesetzt. Damit führt ein Vektor zwischen zwei Kohlenstoffen in der Pattersonfunktion zu einem Maximum der Größenordnung 5. In  $P(\tilde{u})$  fiel ein

rundes Maximum  $\tilde{u}_0 = (0,159, 0,240, 0,424)$  auf, das als Überschiebungsmaximum geeignet schien. Die Funktion  $\tilde{f}(\mathcal{U})$  wurde als Minimum der beiden gegeneinander verschobenen Pattersonfunktionen  $i(\tilde{u})$  und  $i(\tilde{u}-\tilde{u}_0)$  bestimmt und die möglichen Lagen der Symmetrieelemente für die gesuchte Elektronendichtefunktion nach dem oben beschriebenen Verfahren aufgesucht. Die Betrachtung der Geraden  $(1/2, 0, z)$  ergab Maxima mit den Koordinaten

|                 |                 |                |
|-----------------|-----------------|----------------|
| $\xi_1 = 0,104$ | $\xi_5 = 0,754$ | $2z_0 - \xi_1$ |
| $\xi_2 = 0,208$ | $\xi_6 = 0,646$ | $2z_0 - \xi_2$ |
| $\xi_3 = 0,340$ | $\xi_7 = 0,510$ | $2z_0 - \xi_3$ |
| $\xi_4 = 0,981$ | $\xi_8 = 0,869$ | $2z_0 - \xi_4$ |

Man erhält damit vier enantiomorphe Paare von möglichen Gleitspiegelebenen  $a_1, a_2, a_3$  und  $a_4$ .

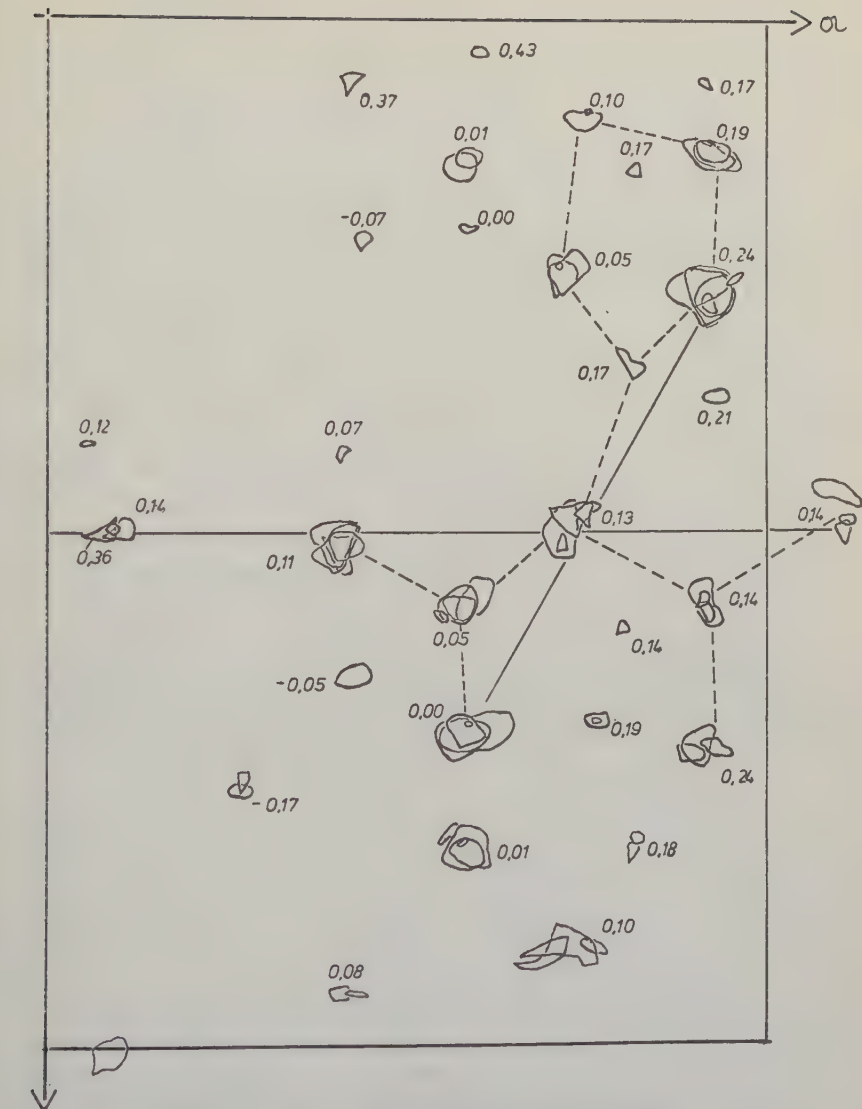
Bei der Betrachtung der Geraden  $(x, 1/2, 1/2)$  wurden sechs Maxima gefunden. Ihre x-Werte sind

|                 |                 |                |
|-----------------|-----------------|----------------|
| $\xi_1 = 0,405$ | $\xi_4 = 0,916$ | $2z_0 - \xi_1$ |
| $\xi_2 = 0,500$ | $\xi_5 = 0,822$ | $2z_0 - \xi_2$ |
| $\xi_3 = 0,614$ | $\xi_6 = 0,721$ | $2z_0 - \xi_3$ |

Daraus ergeben sich drei enantiomorphe Paare von möglichen Gleitspiegelebenen  $n_1, n_2$  und  $n_3$ . Die Kombination der möglichen n- mit den möglichen a-Gleitspiegelebenen führt unter Berücksichtigung der Enantiomorphie auf 24 verschiedene Symmetriegerüste. Mit Hilfe der Bedingungen durch die  $2_1$ -Achse ließen sich alle bis auf die vier Kombinationen

|                  |                   |
|------------------|-------------------|
| (I) $n_1 - a_3$  | (III) $n_1 - a_4$ |
| (II) $n_1 - a_3$ | (IV) $n_1 - a_4$  |

ausschließen. Für diese vier Symmetriegerüste wurde die Funktion  $\tilde{f}$  resymmetrisiert. Jede der resymmetrisierten Funktionen zeigte neben unterschiedlichen Störungen ein Bild des Moleküles. Die sich daraus ergebenden Strukturvorschläge lassen sich durch Translation ineinander überführen. Es ist



7

Projektion des Vorschlages IV in Richtung der b-Achse,  
angegeben sind die y-Parameter der Maxima

Vorschlag I gegen IV um (0,25 , 0 , 0,21)  
Vorschlag II gegen IV um (0,25 , 0 , 0 )  
Vorschlag III gegen IV um ( 0 , 0 , 0,21)

verschoben. Die Vorschläge I und III, die z-Verschiebungskomponenten enthalten, zeigen mehr Störmaxima und ein unklarerer Bild des Moleküls als die beiden anderen Vorschläge; außerdem ergab sich bei der Berechnung der Abstände, daß sich in diesen Vorschlägen  $\text{CH}_3$ -Gruppen symmetrieäquivalenter Moleküle behindern. Sie wurden daher als falsch verworfen. Am Ende der Strukturbestimmung ließ sich erkennen, daß der gewählte Überschiebungsvektor mit etwas verschiedenen y-Komponenten zweimal im Molekül auftritt. Die falschen Bilder I und III rühren wahrscheinlich von den dadurch auftretenden Überlappungsanteilen her.

Die Vorschläge II und IV sind pseudoenantiomorph zueinander: Bewegt man den Vorschlag II um eine zweizählige Achse, die in ( 0,25 , 0,11 , z ) liegt, dann geht das Molekül bis auf eine Versetzung des Fünfringes in x-Richtung in ein enantiomorphes Bild des Vorschlages IV über. Da das Ergebnis der direkten Methode (siehe 3.2 ) mit dem Vorschlag IV besser übereinstimmt, wurde dieser als richtig angesehen.

## 3.2. Direkte Methoden

### 3.2.1 Normierung

Mit Hilfe wahrscheinlichkeitstheoretischer Methoden, die eine statistische Verteilung der Atome in der  $h$ -elle voraussetzen, lassen sich Aussagen z.B. über die mittlere Größe der  $|F|^2$ -Werte machen oder Wahrscheinlichkeiten für die Gültigkeit von Beziehungen zwischen den Phasen berechnen. Dazu werden die Beträge der beobachteten Strukturfaktoren auf eine absolute Basis bezogen und normiert.

Man beschreibt den Zusammenhang zwischen den absoluten und den gemessenen Strukturfaktoren durch die Gleichung

$$(3.2-1) \quad |F|_{\text{abs}}^2(h) = |F|_{\text{obs}}^2(h) K(s) \quad \text{mit } s = |h|$$

Die Korrekturfunktion  $K(s)$  heißt auch  $K$ -Kurve. Dann läßt sich zeigen [16], daß im Mittel für die  $|F|_{\text{abs}}^2$

$$(3.2-2) \quad \langle |F|_{\text{abs}}^2 \rangle = \sum_j f_j^2 \quad \text{für jedes } s$$

gilt. Damit lassen sich aus (3.2-1) Werte für  $K(s)$  bestimmen: Man teilt den ganzen  $s$ -Bereich, in dem Reflexe gemessen wurden, in zehn bis zwölf Intervalle ein. Für jedes von ihnen berechnet man den mittleren Wert  $\overline{|F|_{\text{obs}}^2}$  und  $\sum_j f_j^2(s_i)$  an den Mittelpunkten  $s_i$  der Intervalle. Dann bestimmt man die  $K(s_i)$  nach (3.2-1) und (3.2-2) durch

$$(3.2-3) \quad K(s_i) = \frac{\langle |F|_{\text{abs}}^2 \rangle_i}{\langle |F|_{\text{obs}}^2 \rangle_i} = \frac{\sum_j f_j^2(s_i)}{\langle |F|_{\text{obs}}^2 \rangle_i}$$

Durch die zehn bis zwölf Werte von  $K$  legt man eine glatte Kurve und bezieht die  $|F|_{\text{obs}}^2$  nach (3.2-1) auf eine absolute Basis. Um die Rechnung durch einen Computer ausführen zu lassen, liest man die Werte von  $K$  an zehn bis zwanzig Punkten aus der  $K$ -Kurve ab und läßt den Rechner für jeden Reflex den  $K$ -Wert durch eine lineare Interpolation aus den eingegebenen Werten bestimmen.

Ein mittlerer Temperaturfaktor, der die Schwingung der Atome in der Zelle berücksichtigt, läßt sich aus den  $|F|_{\text{obs}}^2$  ohne Kenntnis der Struktur berechnen. Man setzt

$$K(s) = k e^{2B_0 \sin^2 \vartheta / \lambda^2}$$

und erhält durch Logarithmieren die lineare Beziehung

$$(3.2-4) \quad \ln K(s) = \ln k + 2B_0 \sin^2 \vartheta / \lambda^2$$

Setzt man die zehn bis zwölf nach (3.2-3) berechneten Werte für  $K(s_i)$  in (3.2-4) ein, so kann man  $\ln k$  und  $B_0$  durch eine Geradenausgleichsrechnung bestimmen.

Aus der Strukturfaktorgleichung (3-3) folgt, daß die  $F(\mathbf{g})$  den Wert von  $\sum_j f_j(|\mathbf{g}|)$  nicht überschreiten können. Man betrachtet deshalb anstelle der  $F(\mathbf{g})$  auch die sogenannten unitären Strukturfaktoren  $U(\mathbf{g})$  als den Bruchteil des maximal möglichen Wertes für den Strukturfaktor:

$$(3.2-5) \quad U(\mathbf{g}) = \frac{F(\mathbf{g})}{\sum_j f_j(|\mathbf{g}|)}$$

Für den Mittelwert der  $U$  gilt [17]:

$$\langle |U|^2 \rangle = \sum_j f_j^2 / (\sum_j f_j)^2 = : \epsilon$$

Die Mittelwerte über die unitären Strukturfaktoren und deren Potenzen unterscheiden sich bei zentro- und nichtzentrosymmetrischen Strukturen. Sie sind außerdem von der Größe der Struktur abhängig. Um diese letztere Abhängigkeit zu eliminieren, benutzt man bei Anwendung direkter Methoden häufig die normalisierten Strukturfaktoren  $E(\mathbf{g})$ , die durch die Gleichung

$$(3.2-6) \quad E(\mathbf{g}) = \frac{U(\mathbf{g})}{\sqrt{\epsilon}} = \frac{F(\mathbf{g})}{\sum_j f_j^2(|\mathbf{g}|)}$$

definiert werden, denn für die Mittel über die  $|E|^2$  gilt dann

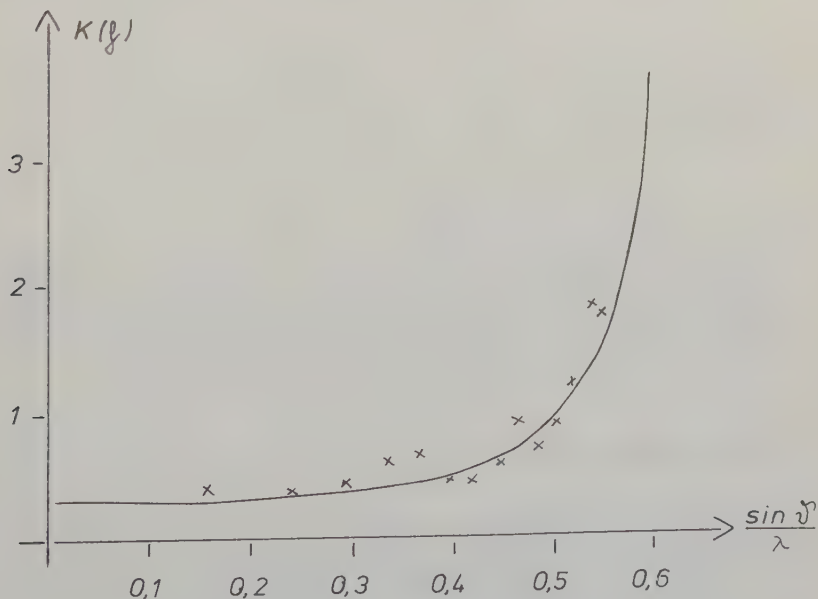
$$\langle |E|^2 \rangle = 1$$

Für die anderen Mittelwerte ergeben sich folgende Werte [ 12 ]:

| Struktur    | $\langle  E  \rangle$ | $\langle  E ^2 - 1 \rangle$ | $\langle  E ^3 \rangle$ | $\langle  E ^4 \rangle$ |
|-------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| zentrosymm. | 0,798                 | 0,986                       | 1,594                   | ca.3                    |
| azentrisch  | 0,886                 | 0,736                       | 1,350                   | ca.2                    |

In der Praxis zeigt sich, daß die Mittelwerte über  $|E|$ ,  $|E|^2 - 1|$ ,  $|E|^3$  und  $|E|^4$  für zentrosymmetrische Strukturen meist näher an den theoretisch berechneten Werten liegen als bei azentrischen Strukturen.

Zur Strukturbestimmung am 6,6-Bisdimethylamino-fulven nach der direkten Methode wurden die beobachteten Struktur faktoren mit Hilfe der wiedergegebenen K-Kurve auf Absolutwerte gebracht und nach (3.2-6) normiert.



K - Kurve

Für den Symmetrietest wurden die entsprechenden Mittelwerte berechnet:

|                       |                         |                               |                         |                         |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\langle  E  \rangle$ | $\langle  E ^2 \rangle$ | $\langle   E ^2 - 1  \rangle$ | $\langle  E ^3 \rangle$ | $\langle  E ^4 \rangle$ |
| 0,848                 | 0,998                   | 0,814                         | 1,441                   | 2,454                   |

Die Mittelwerte liegen zwischen den theoretischen Werten für zentrosymmetrische und azentrische Strukturen. Auf Grund praktischer Erfahrung kann man daraus schließen, daß das Fulven in einer azentrischen Raumgruppe kristallisiert, also in  $Pn2_1a$  und nicht in  $Pnma$ . Eine Statistik, wieviele Reflexe von bestimmter Größenordnung vorhanden sind, hatte folgendes Ergebnis:

| E-Werte              | Anzahl<br>Reflexe | E-Werte              | Anzahl<br>Reflexe |
|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| $0 \leq  E  < 0,5$   | 181               | $1,3 \leq  E  < 1,6$ | 74                |
| $0,5 \leq  E  < 0,8$ | 179               | $1,6 \leq  E  < 2,0$ | 46                |
| $0,8 \leq  E  < 1,0$ | 117               | $2,0 \leq  E  < 2,5$ | 24                |
| $1,0 \leq  E  < 1,3$ | 137               | $2,5 \leq  E $       | 11                |

Es gibt verschiedene Methoden, aus bekannten Vorzeichen - oder auch allgemeiner Phasen - auf die Phasenwerte anderer Reflexe zu schließen. Alle benützen aber, wenn man von den Harker-Kaspar-Ungleichungen absieht, den von Sayre [15] entdeckten Zusammenhang zwischen den Struktur Faktoren.

### 3.2.2 Die Sayre-Formel

Die von Sayre abgeleitete Beziehung gilt streng nur, wenn die Elektronendichtefunktion  $\rho(\mathbf{r})$  der betrachteten Struktur  $n$  aufgelöste Atome gleicher Art enthält. Dann liegen die Maxima der Funktion  $\rho'(\mathbf{r}) = \rho^2(\mathbf{r})$  an den selben Stellen  $\mathbf{r}_j$  in der Zelle wie die Maxima von  $\rho(\mathbf{r})$ , die beiden Funktionen unterscheiden sich nur in der Form ihrer Maxima. Die Fourierkoeffizienten  $F(\mathbf{h})$  für  $\rho(\mathbf{r})$  und

$G(f)$  für  $f'(y)$  lassen sich in der Form

$$F(f) = \sum_j f(|f|) e^{-2\pi i(f, y_j)} \quad \text{und}$$

$$G(f) = \sum_j g(|f|) e^{-2\pi i(f, y_j)}$$

darstellen, wobei in beiden Summen über die selben Vektoren  $y_j$  summiert wird, und  $f(|f|)$  und  $g(|f|)$  die Fouriertransformierten eines isolierten Maximums von  $f(y)$  bzw. von  $f'(y)$  bezeichnen. Die Fourierkoeffizienten für  $f'(y)$  lassen sich also durch die für  $f(y)$  ausdrücken:

$$(3.2-7) \quad G(f) = \frac{g(|f|)}{f(|f|)} F(f) = c(f) F(f)$$

Die Funktion  $f'(y)$  ist als Quadrat von  $f(y)$  erklärt. Setzt man in dieser Gleichung für  $f(y)$  ihre Fourierreihe ein, so erhält man [2] :

$$\begin{aligned} f'(y) &= f(y) \cdot f(y) \\ &= \left( \frac{1}{V} \sum_{f'} F(f') e^{2\pi i(f', y)} \right) \left( \frac{1}{V} \sum_{f''} F(f'') e^{2\pi i(f'', y)} \right) \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{f', f''} F(f') F(f'') e^{2\pi i(f' + f'', y)} \\ (3.2-8) \quad &= \frac{1}{V^2} \sum_f \left( \sum_{f'} F(f') F(f - f') \right) e^{2\pi i(f, y)} \end{aligned}$$

Andererseits läßt sich  $f'(y)$  durch seine Fourierreihe mit den Fourierkoeffizienten  $G(f)$  darstellen:

$$(3.2-9) \quad f'(y) = \frac{1}{V} \sum_f G(f) e^{2\pi i(f, y)}$$

Durch Vergleich der Summanden in (3.2-8) und (3.2-9) ergibt sich

$$(3.2-10) \quad G(f) = \frac{1}{V} \sum_{f'} F(f) F(f - f')$$

Die Gleichungen (3.2-7) und (3.2-10) ergeben aber zusammen

$$F(f) c(|f|) = \frac{1}{V} \sum_{f'} F(f') F(f-f')$$

also

$$(3.2-11) \quad F(f) = c'(|f|) \sum_{f'} F(f') F(f-f')$$

Die Beziehung (3.2-11) heißt Sayre-Gleichung. Sie besagt, daß sich jeder Strukturfaktor  $F(f)$  durch die Summe der Produkte aller Paare von Strukturfaktoren bestimmen läßt, für die die Summe aller Indizes gleich  $f$  ist.

Betrachten wir zunächst den zentrosymmetrischen Fall. Dann sind die Strukturfaktoren reelle Zahlen. Sie unterscheiden sich von ihren Absolutbeträgen nur durch ihr Vorzeichen. Man hat also anstelle allgemeiner Phasen  $\varphi(f)$  Vorzeichen  $s(f)$  für die Reflexe festzulegen. Nun wird die Summe (3.2-11) im wesentlichen durch die Summanden bestimmt, bei denen die beteiligten Reflexe große  $|F|$ -Werte haben. Für diese werden dann die entsprechenden Werte für beide Reflexe  $f'$  und  $f-f'$  groß sein. Da dies selten auftreten wird, kann man in erster Näherung annehmen, daß  $F(f)$  und  $F(f') \times F(f-f')$  das selbe Vorzeichen haben, wenn  $F(f')$  und  $F(f-f')$  hinreichend groß sind. Man hat also

$$(3.2-12) \quad s(f) s(f') s(f-f') \approx +1$$

Wegen der Beziehung (3.2-12) sagt man von den drei Reflexen  $f, f'$  und  $f-f'$ , sie bilden eine Sayre-Relation. Das geschwungene Gleichheitszeichen " $\approx$ " soll dabei "wahrscheinlich gleich" bedeuten. Allgemeiner betrachtet man auch die Beziehung

$$(3.2-13) \quad s(f) \left( \sum_{f'} s(f') s(f-f') \right) \approx +1$$

Dabei wird über alle  $f'$  summiert, für die die Vorzeichen beider Reflexe  $f'$  und  $f-f'$  bekannt und die Absolutbeträge der Strukturfaktoren hinreichend groß sind. Alle abgeleiteten Beziehungen gelten analog auch für unitäre und normalisierte Strukturfaktoren.

Wichtig ist es, abschätzen zu können, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein neu bestimmtes Vorzeichen richtig ist. In der Praxis benutzt man die von Cochran und Woolfson angegebene Näherung [7]. Sie lautet für E-Werte:

$$(3.2-14) \quad P^+(\mathcal{f}, \mathcal{f}') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\sqrt{3}}{(\tilde{G}_2)^{3/2}} \cdot |E(\mathcal{f})E(\mathcal{f}')E(\mathcal{f}-\mathcal{f}')|\right)$$

$P^+(\mathcal{f}, \mathcal{f}')$  gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß das Produkt der Vorzeichen der Reflexe  $\mathcal{f}, \mathcal{f}'$  und  $\mathcal{f}-\mathcal{f}'$  gleich +1 ist. Dabei ist  $\tilde{G}_1$  durch

$$\tilde{G}_1 = \sum_{j=1}^n n_j^2 \quad \text{mit} \quad n_j = f_j / \sum_{k=1}^n f_k$$

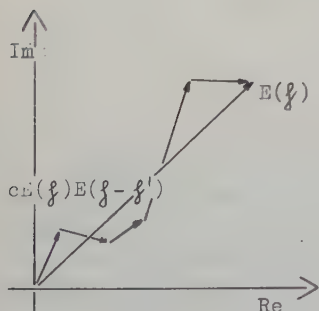
definiert. Für die Gleichung (3.2-13) gilt analog

$$(3.2-15) \quad P^+(\mathcal{f}, \mathcal{f}') = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\sqrt{3}}{(\tilde{G}_2)^{3/2}} \cdot |E(\mathcal{f})| \sum_{j'} E(\mathcal{f}')E(\mathcal{f}-\mathcal{f}')\right).$$

### 3.2.3 Die Tangensformel

Nach der Sayre-Gleichung lassen sich die Strukturfaktoren  $F(\mathcal{f})$  azentrischer Strukturen durch die Summe von unendlich vielen komplexen Zahlen  $F(\mathcal{f})F(\mathcal{f}-\mathcal{f}')$  darstellen. Betrachtet man  $F(\mathcal{f})$  als Vektor in der komplexen Zahlenebene, dann bedeutet das, daß man  $F(\mathcal{f})$  aus

einem Polygonzug zusammensetzen kann, der aus unendlich vielen Vektoren besteht. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, daß die Phase von  $F(\mathcal{f})$  durch die Phase eines großen Summanden  $F(\mathcal{f})F(\mathcal{f}-\mathcal{f}')$  angenähert werden kann:



$$\varphi(\mathcal{f}) \approx \varphi(\mathcal{f}') + \varphi(\mathcal{f}-\mathcal{f}')$$

Weiterhin ist deutlich, daß die Näherung durch eine Mittelbildung über die Phasen der Summanden mit großem Absolutbetrag verbessert werden kann:

$$(3.2-16) \quad \varphi(f) = \langle \varphi(f') + \varphi(f-f') \rangle$$

Diese Näherungsformel hat sich in der Praxis als wichtigste Formel zur Ihasenbestimmung bei nichtzentrosymmetrischen Strukturen erwiesen. Sie wurde 1966 von Karle und Karle auf anderem Wege hergeleitet.

Genauer kann man  $\varphi(f)$  aus der Gleichung

$$(3.2-17) \quad \varphi(f) \approx \varphi \left( \sum_{f'} F(f) F(f-f') \right)$$

bestimmen. Denn hat  $F(f)F(f-f'_1)$  die Phase  $\varphi_1 = \varphi(f) + \varphi(f-f'_1)$  und den Absolutbetrag  $|F_1| = |F(f) F(f-f'_1)|$ , so läßt sich die Phase  $\varphi$  von  $F=F_1+F_2$  aus der Gleichung

$$\begin{aligned} \tan \varphi &= \frac{|F_1| \sin \varphi_1 + |F_2| \sin \varphi_2}{|F_1| \cos \varphi_1 + |F_2| \cos \varphi_2} \\ &= \frac{\sum_i |F_i| \sin \varphi_i}{\sum_i |F_i| \cos \varphi_i} \end{aligned}$$

berechnen. Allgemeiner erhält man aus der Gleichung

$$(3.2-18) \quad \tan \varphi = \frac{\sum_{f'} F(f) F(f-f') \sin(\varphi(f) + \varphi(f-f'))}{\sum_{f'} F(f) F(f-f') \cos(\varphi(f) + \varphi(f-f'))}$$

die durch (3.2.-17) bestimmte Näherungsphase  $\varphi(f)$  für einen Reflex  $f$ .

### 3.2.4 Karle - Beurskens - Verfahren, Nullpunktswahl

Mit Hilfe der Sayre-Relationen kann man aus zwei bekannten Vorzeichen auf das dritte schließen. Kennt man also die Vorzeichen wenigstens einiger Reflexe, so lassen sich mit dieser Beziehung Vorzeichen anderer Reflexe festlegen. Nun kann man Phasen für einige Reflexe - meist sind es drei - beliebig festlegen und diese als Basismenge für ein iteratives Verfahren wählen. Betrachten wir diese Verhältnisse an der einfachsten zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Sie hat acht trans-

latorisch ungleichwertige Symmetriezentren. Wählt man einen dieser durch Symmetrie ausgezeichneten Punkte als Ursprung der Zelle, so wird die Strukturfaktorgleichung besonders einfach, wenn man die Summanden zusammenfaßt, die über das Symmetriezentrum gekoppelt sind:

$$F(\mathbf{f}) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j(\mathbf{f}) \cos 2\pi(\mathbf{f}, \mathbf{f}_j)$$

Die Symmetriezentren haben bei einer solchen Nullpunktswahl die Koordinaten

$$\begin{array}{cccc} (0, 0, 0) & (\frac{1}{2}, 0, 0) & (0, \frac{1}{2}, 0) & (0, 0, \frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) & (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) & (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) & (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{array}$$

Nun sind alle Symmetriezentren als Lagen für den Ursprung möglich. Beim Übergang von einem dieser Nullpunkte zu einem anderen ändern aber gewisse Klassen von Strukturfaktoren ihr Vorzeichen. Geht man z.B. vom Ursprung in  $(0, 0, 0)$  zu einem in  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  über, so gehen die y-Koordinaten  $y_j$  aller Atome in  $y_j + \frac{1}{2}$  über und die Strukturfaktoren  $F(h, k, l)$  in

$$\begin{aligned} F'(h, k, l) &= 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + k(y_j + \frac{1}{2}) + lz_j) \\ &= 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos(2\pi(\mathbf{f}, \mathbf{f}_j) + k\pi) \\ &= (-1)^k F(h, k, l) \end{aligned}$$

Alle Reflexe mit ungeradem  $k$  wechseln also ihr Vorzeichen. Entsprechend lassen sich die Änderungen der Vorzeichen für die Übergänge zu den anderen möglichen Lagen des Nullpunktes betrachten. Immer hängt eine Änderung des Vorzeichens eines Reflexes davon ab, ob bestimmte Indizes oder Summen bestimmter Indizes gerade sind oder nicht. Man teilt deshalb die Menge aller Reflexe in Klassen, sogenannte Paritätsklassen, ein, je nach dem, welche der Indizes  $h, k$  und  $l$  gerade oder ungerade sind.

Es gibt dann acht verschiedene Paritätsklassen, die man einfach durch

ggg ggu gug guu ugg ugu uug uuu

bezeichnet. Dabei schreibt man g für einen geraden und u für einen ungeraden Index. In  $P\bar{1}$  sind die Vorzeichen aller ggg-Reflexe von der Wahl des Nullpunkts unabhängig. Solche Reflexe heißen Strukturinvariante. Ebenso ändern sich die Produkte des Vorzeichens von den drei Reflexen einer Sayre-Relation bei einer Nullpunktverschiebung nicht. Um festzulegen, welche der acht in  $P\bar{1}$  möglichen Lagen für den Ursprung der Zelle gewählt werden soll, setzt man die Vorzeichen von 3 Reflexen aus 3 solchen Paritätsklassen fest, deren Indizessumme nicht auf die ggg-Klasse führt. Natürlich können die Vorzeichen von Strukturinvarianten nicht willkürlich gewählt werden. Entsprechende Überlegungen, für wieviele Reflexe man Vorzeichen festsetzen darf und aus welchen Paritätsklassen sie gewählt werden müssen, kann man für alle zentrosymmetrischen Raumgruppe durchführen. Bei azentrischen Strukturen wählt man als Nullpunkt ebenfalls solche Punkte, bei denen die Strukturgleichung möglichst einfach wird. Ausgezeichnet sind zum Beispiel die Punkte, die in einer zentrosymmetrischen Obergruppe oder in einer Projektion ein Symmetriezentrum enthalten. Außer den Phasen für die Nullpunktsbestimmung hat man bei azentrischen Strukturen eine weitere Phase festzusetzen, um die enantiomorphen Bilder einer Struktur zu unterscheiden.

Meist reicht die Basismenge dieser höchstens vier Reflexe nicht aus, um Vorzeichen von hinreichend vielen anderen Reflexen mit ausreichender Wahrscheinlichkeit zu bestimmen. Deswegen hat man in den letzten 18 Jahren eine Reihe von Verfahren entwickelt, wie sich mit Hilfe der Sayre-Relationen eine hinreichend breite und hinreichend sichere Basis für die Sayre-Formel bestimmen läßt. Von diesen Methoden hat sich das unter dem Namen "symbolisches Additionsverfahren" bekannt gewordene als das einfachste und wirksamste erwiesen. Es wurde 1963 von I.L.Karle und J.Karle und nahezu zeitgleich 1964 von P.T.Beurskens unabhängig voneinander

aufgefunden. Die Arbeitsweise soll an der anschaulicheren Karle-Version erläutert werden.

Man betrachtet nur die Reflexe mit den größten  $|E|$ -Werten und ermittelt zwischen ihnen alle Sayre-Relationen. Aus den stärksten Reflexen wählt man geeignete für die Nullpunktsfixierung, möglichst solche, die in vielen Sayre-Relationen vorkommen, und gibt ihnen feste Vorzeichen, z.B. +1. Bei günstiger Wahl oder bei kleinen Strukturen kann man über die Sayre-Relation ausreichend viele neue Vorzeichen mit genügender Wahrscheinlichkeit ermitteln. Ist das nicht der Fall, dann versieht man einen weiteren starken Reflex mit dem Vorzeichensymbol  $s(\mathcal{f}_a)=a$ , bildet mit ihm alle bestimmbaren Sayre-Relationen und akzeptiert bei hinreichender Wahrscheinlichkeit neue Vorzeichen, dargestellt durch  $a$ . Ist die Basis immer noch zu klein, dann wählt man einen Reflex mit  $s(\mathcal{f}_b)=b$ , usw. und fährt solange fort, bis eine hinreichend breite Basis mit Vorzeichen versehen ist, das sind etwa 5 bis 10% aller Reflexe.

Es wird dann vorkommen, daß bei einem Reflex  $\mathcal{f}_c$  verschiedene Bestimmungen auftreten, z.B. dreimal  $s(\mathcal{f}_c)=a$  und viermal  $s(\mathcal{f}_c)=-b$ . Da nur ein Vorzeichen gelten kann, folgt daraus  $a=-b$ . Wenn diese Relation bei vielen Reflexen gleichlautend auftritt, kann sie als richtig angesehen werden, man kann ein Symbol eliminieren. Für die verbleibenden Symbole müssen dann abwechselnd +1 oder -1 angesetzt werden, bei  $n$  Symbolen bekommt man also  $2^n$  Lösungen der Struktur. Für jede Lösung werden über die Sayre-Gleichung möglichst viele weitere Vorzeichen ermittelt, und mit ihnen wird eine Fourier-synthese gerechnet.

Im Jahre 1964 erweiterten I.L.Karle und J.Karle ihr symbolisches Additionsverfahren auch auf den nichtzentrosymmetrischen Fall, indem sie ebenfalls für unbekannte Phasen Symbole einführten, anstelle der Sayre-Relation aber die Phasennittelwertformel (3.2-16) verwendeten. Für die Bestimmung neuer Phasen und die Verfeinerung schon bekannter Phasen wird die Tangensformel (3.2-18) verwendet. In einer neuen Arbeit von Germain, Main und Woolfson [19] wird gezeigt, daß es eigentlich möglich sein müßte, unter Verwendung von vier ver-

schiedenen Werten für eine einzelne symbolische Phase, mit Hilfe dieses Verfahrens jede nichtzentrosymmetrische Struktur zu lösen. Die Autoren zeigen allerdings auch, daß der Rechenaufwand mit wachsender Kompliziertheit der Struktur immens steigt.

### 3.2.5 Anwendung direkter Methoden auf das 6,6-Bisdimethylamino-fulven

Die Anwendung direkter Methoden bei der Strukturbestimmung des 6,6-Bisdimethylamino-fulvens erfolgte nach dreierlei Gesichtspunkten.

Zunächst erschien es aussichtsreich, bei einer Gitterkonstanten von  $b_0 = 7,79 \text{ \AA}$ , die in der Raumgruppe  $Pn2_1a$  zentrosymmetrische  $h0l$ -Projektion mit dem Karle-Beurskens-Verfahren anzugehen; denn wegen der geringen Länge in der Projektionsrichtung wurden nicht allzuvielle Überlappungen in dieser Projektion erwartet.

In der Projektion, die der ebenen Gruppe  $pgg$  genügt, sind zwei Reflexe für die Nullpunktsfixierung nötig. Gewählt wurden die Reflexe

$$\begin{array}{lll} \text{ugu} & s(7\ 0\ 7) = +1 & E(7\ 0\ 7) = 2,66 \\ \text{ggu} & s(2\ 0\ 9) = +1 & E(2\ 0\ 9) = 2,47 \end{array}$$

Die Reflexe  $(6\ 0\ 9)$ ,  $(10\ 0\ 6)$  und  $(4\ 0\ 8)$  wurden mit symbolischen Vorzeichen versehen:

$$\begin{array}{lll} s(6\ 0\ 9) = +S_1 & E(6\ 0\ 9) = 2,22 \\ s(10\ 0\ 6) = +S_2 & E(10\ 0\ 6) = 2,19 \\ s(4\ 0\ 8) = +S_3 & E(4\ 0\ 8) = 2,07 \end{array}$$

Aus diesen fünf Reflexen ließen sich die folgenden weiteren Reflexe ermitteln:

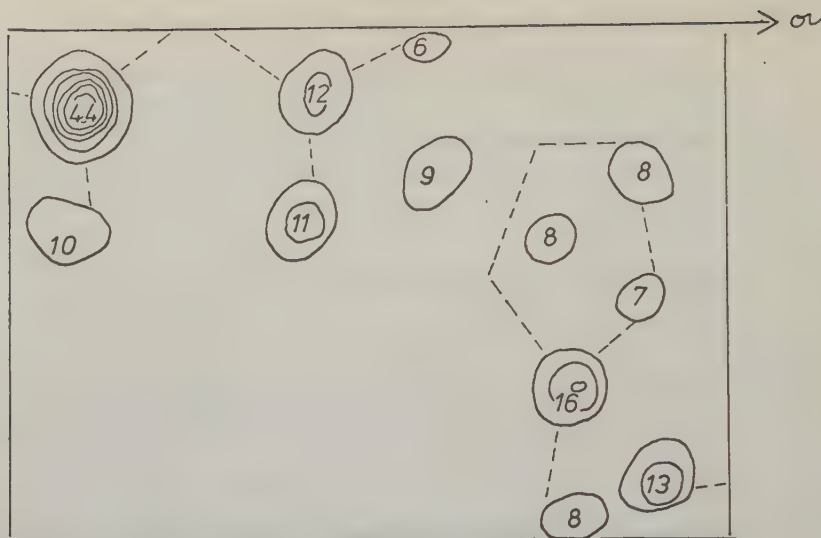
$$\begin{array}{ll}
 (8\ 0\ 0) = (6\ 0\ 9) + (2\ 0\ \overline{9}) & s(8\ 0\ 0) = -s_1 \\
 & |E|(8\ 0\ 0) = 2,24 \\
 (13\ 0\ 2) = (7\ 0\ \overline{7}) + (6\ 0\ 9) & s(13\ 0\ 2) = s_1 \\
 & |E|(13\ 0\ 2) = 1,71 \\
 (11\ 0\ 1) = (7\ 0\ \overline{7}) + (4\ 0\ 8) & s(11\ 0\ 1) = s_3 \\
 & |E|(11\ 0\ 1) = 1,99 \\
 (3\ 0\ 8) = (13\ 0\ 2) + (\overline{10}\ 0\ 6) & s(3\ 0\ 8) = s_1 s_2 \\
 & |E|(3\ 0\ 8) = 2,11 \\
 (1\ 0\ 5) = (11\ 0\ \overline{1}) + (\overline{10}\ 0\ 6) & s(1\ 0\ 5) = s_2 s_3 \\
 & |E|(1\ 0\ 5) = 1,55 \\
 (1\ 0\ 7) = (11\ 0\ 1) + (\overline{10}\ 0\ 6) & s(1\ 0\ 7) = s_2 s_3 \\
 & |E|(1\ 0\ 7) = 1,69
 \end{array}$$

Nach den Beurskens-Karle-Verfahren wurden weitere Reflexe bestimmt, doch ließ sich keines der drei Vorzeichensymbole eliminieren. Deshalb wurden für alle  $2^3=8$  Lösungen nach der Sayre-Formel die Vorzeichen der Reflexe mit  $|E| \geq 0,5$  ermittelt. Sie wurden akzeptiert, wenn die Wahrscheinlichkeit mindestens 90% betrug. Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die Anzahl der bestimmten Vorzeichen für die verschiedenen Lösungen

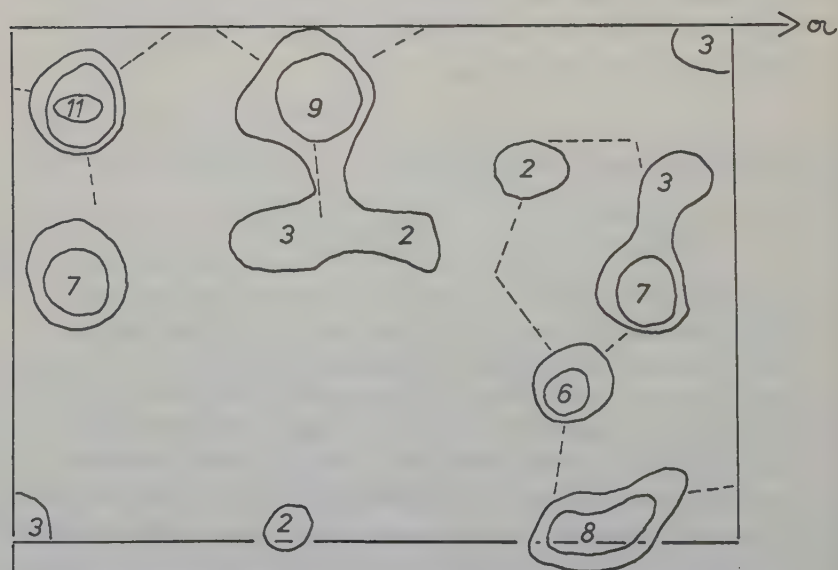
|                                | 1   | 2   | 3   | 4  | 5   | 6   | 7   | 8   |
|--------------------------------|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| Vorzeichenkombination          | +++ | ++- | +++ | +- | -++ | -+- | --- | --- |
| Zahl der bestimmten Vorzeichen | 53  | 53  | 46  | 58 | 52  | 51  | 47  | 48  |

Die Fouriersynthese zur zweiten Lösung schien Teile des Moleküls zu enthalten. Es wurde daher mit sieben Maxima eine Strukturfaktorrechnung durchgeführt, deren Vorzeichen bei hinreichender Übereinstimmung des beobachteten und berechneten  $|F|$  auf die  $|F|_{\text{obs}}$  übertragen und mit diesen eine Fouriersynthese gerechnet. Auch in dieser Synthese konnte kein Strukturbild erkannt werden.

Nach der Aufklärung der Struktur ergab sich, daß schon das erste Bild im Wesentlichen richtig war, nur in dem Fünfring fehlten zwei Atome, darüberhinaus waren zwei zusätzliche



h01-Projektion nach direkter Methode (Lösung 2)



Fouriersynthese nach Strukturfaktorrechnung (Lösung 2)

falsche Maxima vorhanden, wie die Abbildung zeigt. Von den 53 Reflexen der Ausgangssynthese hatten 40 ein richtiges und 13 ein falsches Vorzeichen. Weiter wurden die zwölf stärksten Sayre-Relationen nachgeprüft, ob sie erfüllt waren. Die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür, daß jede dieser Sayre-Relationen richtig ist, liegt bei 95%; unter zwanzig sollte also etwa eine falsche auftreten. Die Überprüfung ergab jedoch, daß fünf von zwölf falsch waren. Dieses Beispiel zeigt die Gefährlichkeit der Verwendung von Projektionen in der Strukturaufklärung. Ein zweiter Versuch mit anderen Startreflexen ergab kein besseres Ergebnis.

Als zweites wurde versucht, das symbolische Additionsverfahren für den nichtzentrosymmetrischen Fall nach I.L. Karle und J.Karle anzuwenden. Auch dieser Versuch führte nicht zu einem befriedigenden Ergebnis, insbesondere gelang es nicht, andere Phasen als die Hauptwerte  $0, \pi/2, \pi, 3/2\pi$  zu finden.

Als letztes wurde ein Ansatz in der zentrosymmetrischen Obergruppe  $Pnma$  gemacht. Aus chemischen Gründen wurden wesentliche Teile des Moleküls als nahezu eben erwartet. Auf Grund räumlicher Überlegungen wurde vermutet, daß die Molekülebene ungefähr parallel zur  $(x,z)$ -Ebene liegen müßte. In der hemimorphen Raumgruppe  $Pn2_1a$  kann man den Nullpunkt der Zelle in  $b$ -Richtung beliebig wählen. Legt man ihn so fest, daß die zusätzliche Spiegelebene in der zentrosymmetrischen Obergruppe  $Pnma$  mit der Ebene des Moleküls zusammenfällt, so werden durch die Spiegelebene in  $Pnma$  nur die Atome des Moleküls vervielfältigt, die nicht in der  $(x,z)$ -Ebene liegen. Wegen der erwarteten Parallelität der Molekülebene zur  $(x,z)$ -Ebene wurde angenommen, daß der größere Teil der Atome der Symmetrie  $Pnma$  genügt und die Spiegelebene nur geringfügig verletzt wird. Eine geringe Abweichung von der Zentrosymmetrie kann aber auch nur eine geringe Abweichung der Phasen von  $0$  oder  $\pi$  bedeuten. Daher wurde versucht, zuerst angenäherte Phasen in Form von Vorzeichen zu finden und damit eine Fouriersynthese zu berechnen. Danach sollte versucht werden, ob sich das durch die zusätzliche Spiegelebene erzeugte doppelte Bild des Moleküls trennen ließe.

In Pnma können zur Bestimmung des Nullpunktes der Zelle die Vorzeichen von drei Reflexen festgesetzt werden. Es wurden folgende Reflexe festgesetzt:

|     |                   |                       |
|-----|-------------------|-----------------------|
| ugu | $s(5\ 0\ 7) = +1$ | $ E (5\ 0\ 7) = 2,27$ |
| gug | $s(6\ 1\ 6) = +1$ | $ E (6\ 1\ 6) = 2,84$ |
| ggü | $s(2\ 0\ 9) = +1$ | $ E (2\ 0\ 9) = 2,47$ |

Für fünf weitere Reflexe mit großem  $|E|$ -Wert wurden symbolische Vorzeichen gewählt:

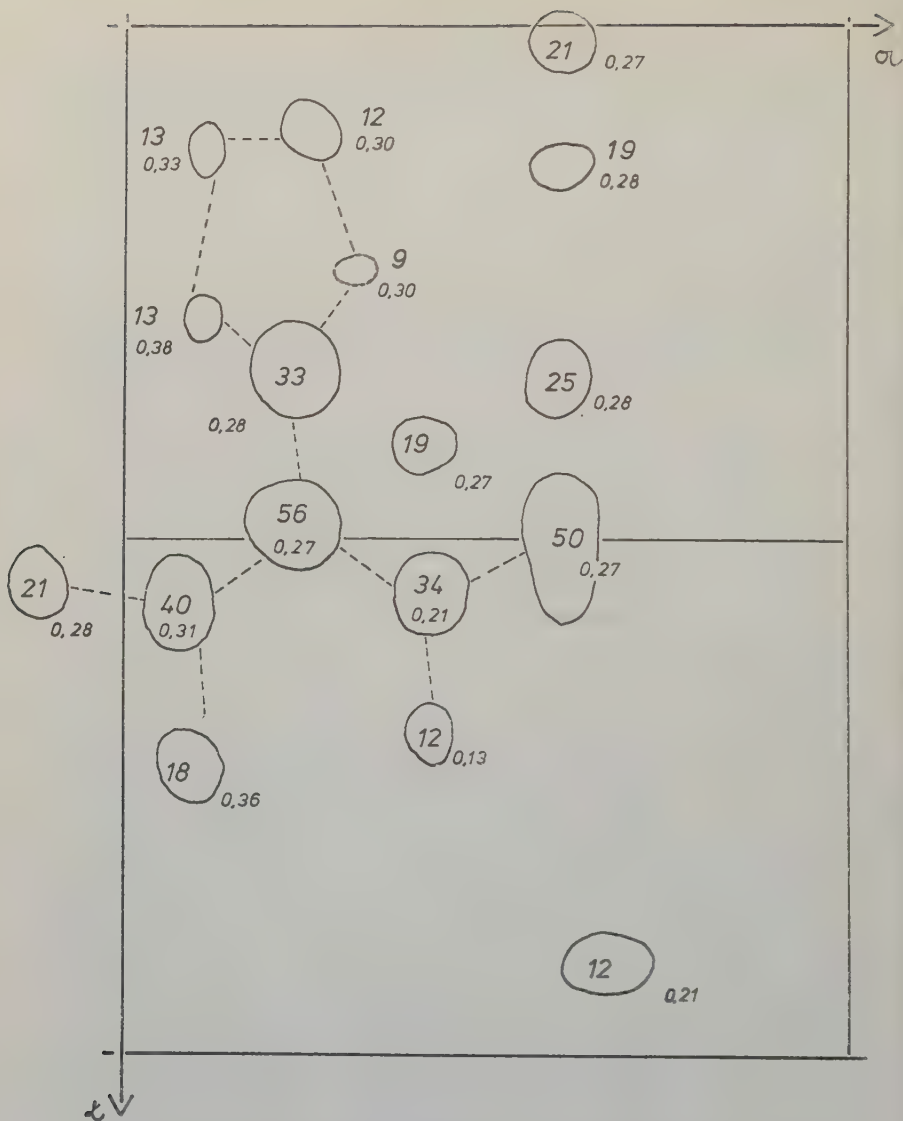
|                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| $s(4\ 2\ 9) = s_1$    | $ E (4\ 2\ 9) = 2,34$ |
| $s(4\ 3\ 0) = s_2$    | $ E (4\ 3\ 0) = 2,81$ |
| $s(5\ 1\ 7) = s_4$    | $ E (5\ 1\ 7) = 2,52$ |
| $s(0\ 4\ 2) = s_8$    | $ E (0\ 4\ 2) = 2,88$ |
| $s(6\ 3\ 6) = s_{16}$ | $ E (6\ 3\ 6) = 2,37$ |

Daraufhin konnten sofort für 12 weitere Reflexe mit  $E \geq 2,0$  Vorzeichen bestimmt werden. Mit Hilfe eines Algol-Programms wurden dann weitere Vorzeichen nach dem Karle-Beurskens-Verfahren bestimmt und auf Korrelationen untersucht. Nach vier Iterationen waren für alle 102 Reflexe mit  $E \geq 1,5$  Vorzeichen festgelegt und außerdem zwei symbolische Vorzeichen mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit eliminiert, es ergab sich:  $s_8 = +1$ ,  $s_{16} = -1$ . Weitere Beziehungen zwischen den symbolischen Vorzeichen ließen sich nicht mit hinreichender Sicherheit erkennen. Deshalb wurden den Reflexen  $(4\ 2\ 9)$ ,  $(4\ 3\ 0)$  und  $(5\ 1\ 7)$  nacheinander alle möglichen Vorzeichen zugewiesen und versucht, für 189 weitere Reflexe mit  $|E|$ -Werten zwischen 1,0 und 1,5 Vorzeichen festzulegen. In einer Iteration konnten für jeden der acht Fälle bei ca. 75% der Reflexe Vorzeichen bestimmt werden. Dabei wurden solche Vorzeichen akzeptiert, bei denen die Rechnung eine Wahrscheinlichkeit von mindestens 90% für die Richtigkeit des Vorzeichens ergab. Das Ergebnis läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

|                               | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Vorzeichen                    |     |     |     |     |     |     |     |     |
| $s_1, s_2, s_3$               | +++ | ++- | +++ | +-  | ++  | +-  | ++  | --- |
| zusätzl. gefundene Vorzeichen | 159 | 143 | 147 | 163 | 130 | 145 | 133 | 117 |

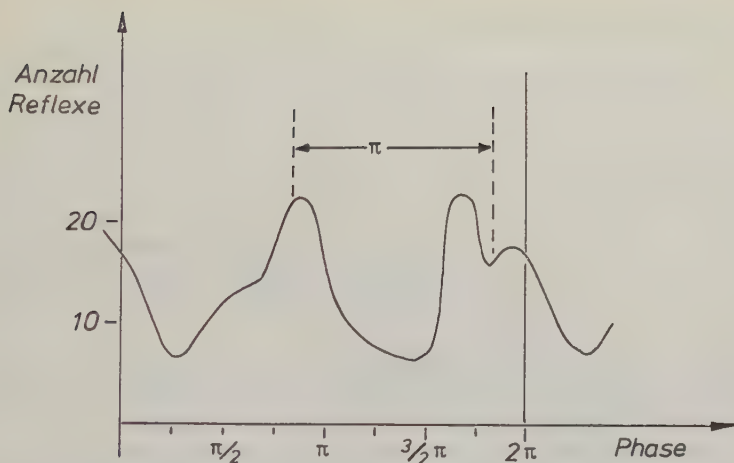
Für die Vorzeichenkombination 2 konnte in der anschließenden Fouriersynthese ein Strukturbild erkannt werden. Es stimmte mit dem Vorschlag IV überein, der aus der Pattersonsynthese isoliert wurde. Eine Projektion dieser Fouriersynthese gibt die umseitige Abbildung wieder. Aus ihr sind die aufgetretenen Störanteile zu entnehmen. Jedes der gezeichneten Maxima tritt durch die Spiegelebene zweimal auf, es sei denn, es liegt in der Spiegelebene selbst. Für das Strukturbild kann nur eines der beiden spiegelbildlichen Maxima die Lage des Atoms im Molekül richtig angeben. Bei der Auswahl der richtigen Lagen wurde die im Grunde bekannte Molekülgestalt wesentlich verwendet. Die Maxima der anderen Fouriersynthesen ließen sich nicht zu einem vernünftigen Strukturbild zusammenfügen.

Nach der Aufklärung der Struktur zeigte sich, daß die beiden Stickstoffatome mit dem exocyclischen Kohlenstoffatom und dem Fünfring wie erwartet eine Ebene bildeten. Diese Ebene läuft nahezu parallel zur z-Achse, bildet aber mit der x-Achse einen Winkel von etwa  $15^\circ$ . Die Ebene des Moleküls ist also stärker gegen die (x,z)-Ebene geneigt, als vermutet wurde, trotzdem bestätigte sich die Vermutung, daß ein großer Teil der Atome in der (x,z)-Ebene liegt: die  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind so aus der Molekülebene herausgedreht, daß insgesamt fünf Atome des Moleküls gleiche y-Parameter besitzen. Die y-Komponenten dreier weiterer Atome weichen von diesem Wert um knapp  $1/2 \text{ \AA}$ , die restlichen vier um knapp  $1 \text{ \AA}$  nach oben oder unten ab. Auch die zweite Vermutung, daß die Phasen der Struktur durch die Werte 0 oder  $\pi$  angenähert werden können, erwies sich bis zu einem gewissen Grade als richtig. Mit Hilfe der verfeinerten Koordinaten der Atome wurden die Phasen der Reflexe ermittelt, die für die Fouriersynthese im Fall 2 benützt wurden. Aus der wiedergegebenen Statistik ist zu ersehen, wie viele Reflexe



### Projektion der Fouriersynthese in Pnma

angegeben sind y-Parameter und Maximahöhen, die Maxima in der Spiegelebene bei  $y=0,25$  zeichnen sich durch besonders große Höhen aus.



Phasen in den verschiedenen  $\varphi$ -Bereichen besitzen. Die Reflexe der h0l-Projektion wurden natürlich zu dieser Statistik nicht mitverwendet, da ihre Phasen bei 0 oder  $\pi$  liegen müssen. Es zeigte sich zwar keine sehr ausgeprägte, aber doch recht deutliche Bevorzugung solcher Phasenwerte, die um  $\pi$  auseinanderliegen. Diesem Sachverhalt entspricht es, daß die gefundene Struktur zusammen mit ihrem enantiomorphen Bild auf einen R-Wert von 30% führt.

Nach der vorliegenden Erfahrung scheint es also bei nicht-zentrosymmetrischen Strukturen versuchenswert, mit direkten Methoden ein Strukturbild und das dazu enantiomorphe in einer zentrosymmetrischen Obergruppe zu bestimmen. Dieses Vorgehen kann besonders dann zu einer Lösung führen, wenn das Molekül selbst, oder Teile von ihm aus chemischen Gründen bekannt sind.

## 4. Strukturverfeinerung

### 4.1 Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate

Kennt man Näherungswerte für die Koordinaten der Atome in der gesuchten Struktur, dann werden diese, die thermischen Parameter und die Skalenfaktoren so verändert, daß die Beiträge der mit den neuen Parametern berechneten Strukturfaktoren möglichst gut mit den gemessenen übereinstimmen. Diesen Prozeß nennt man Verfeinerung der Struktur.

Der für das 6,6-Bisdimethylamino-fulven nach 3.1 und 3.2 ermittelte Strukturvorschlag wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Strukturfaktoren werden dabei als Funktionen der Variablen  $x_i$  aufgefaßt, von denen feste Näherungen  $\tilde{x}_i$  in der Strukturbestimmung ermittelt wurden. Korrekturen  $\Delta x_i$  werden nun so bestimmt, daß die Größe

$$(4.1-1) \quad D = \sum_{\ell} w(\ell) (|F|_{\text{obs}}(\ell) - |F|_{\text{calc}}(\ell, \tilde{x} + \Delta x))^2$$

ein Minimum annimmt. Dabei werden durch  $\tilde{x} + \Delta x$  die Menge der Parameter  $\tilde{x}_1 + \Delta x_1, \tilde{x}_2 + \Delta x_2, \dots, \tilde{x}_r + \Delta x_r$  beschrieben. Es wird über alle Reflexe  $\ell$  summiert, für die die Intensitäten gemessen wurden und die Differenz  $|F|_{\text{obs}}(\ell) - |F|_{\text{calc}}(\ell, \tilde{x} + \Delta x)$  wird in Abhängigkeit vom Fehler des gemessenen Strukturfaktors  $\ell$  mit einem Gewicht  $\sqrt{w(\ell)}$  versehen.  $D$  nimmt nur dann im Punkte  $\tilde{x} + \Delta x$  einen minimalen Wert an, wenn alle partiellen Ableitungen in  $\tilde{x} + \Delta x$  verschwinden:

$$(4.1-2) \quad \frac{\partial D}{\partial x_j} = 2 \sum_{\ell} w(\ell) (|F|_{\text{obs}}(\ell) - |F|_{\text{calc}}(\ell, \tilde{x} + \Delta x)) \frac{\partial |F|_{\text{calc}}}{\partial x_j} = 0$$

Um aus dieser Gleichung die Größen  $\Delta x_i$  bestimmen zu können, wird  $|F|_{\text{calc}}(\ell, \tilde{x} + \Delta x)$  in eine Taylorreihe entwickelt, die nach dem ersten Glied abgebrochen wird:

$$|F|_{\text{calc}}(\ell, \tilde{x} + \Delta x) = |F|_{\text{calc}}(\ell, \tilde{x}) + \sum_{i=1}^r \frac{\partial |F|_{\text{calc}}}{\partial x_i}(\tilde{x}) \Delta x_i$$

Mit der Festsetzung  $\Delta F(\ell) = |F|_{\text{obs}}(\ell) - |F|_{\text{calc}}(\ell, \tilde{x})$  erhalten

wir statt (4.1-2) ein lineares Gleichungssystem:

$$(4.1-3) \quad \sum_j w(j) (\Delta F(j) - \sum_{i=1}^r \frac{\partial |F_c|}{\partial x_i} (\tilde{x}) \Delta x_i) \frac{\partial |F_c|}{\partial x_j} (\tilde{x} + \Delta x) = 0$$

für  $j = 1, 2, \dots, r$

Entwickelt man  $\frac{\partial |F_c|}{\partial x_j}$  ebenfalls in eine Taylorreihe und vernachlässigt die Glieder höherer Ordnung, so folgt

$$\frac{\partial |F_c|}{\partial x_j} (\tilde{x} + \Delta x) = \frac{\partial |F_c|}{\partial x_j} (\tilde{x}). \text{ Damit ergibt sich aus (4.1-3)}$$

$$(4.1-4) \quad \sum_{i=1}^r \left( \sum_j w(j) \frac{\partial |F_c|}{\partial x_i} (\tilde{x}) \frac{\partial |F_c|}{\partial x_j} (\tilde{x}) \right) \Delta x_i = \sum_j w(j) \Delta F(j) \frac{\partial |F_c|}{\partial x_j} (\tilde{x})$$

für  $j = 1, 2, \dots, r$

Aus den  $r$  linearen Gleichungen lassen sich die  $r$  Unbekannten  $\Delta x_i$  bestimmen. Im Punkte  $\tilde{x} + \Delta x$  liegt aber nur näherungsweise das Minimum von (4.1-1), da die  $\Delta x_i$  als Lösung des linearen Gleichungssystems (4.1-4) bestimmt wurden und nicht als Lösung von (4.1-2). Deshalb muß das Verfahren mit den Ausgangsparametern  $\tilde{x}_1 + \Delta x_1$  wiederholt werden und iterativ solange fortgesetzt werden, bis die Änderung  $\Delta x_1$  hinreichend klein werden. Als Maß für die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Strukturfaktoren wird zumeist der Wert

$$R = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|}$$

angegeben.

Zur Durchführung der Rechnungen wurde ein Programm für die Rechenanlage CDC 3300 erstellt. Als Vorlage diente eine aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg stammende ALGOL-Version eines von Busing und Levy geschriebenen FORTRAN-Programms; es wurde der beschränkten Speicherkapazität der hiesigen Maschine angepaßt und später in USASI-FORTRAN übersetzt. Mit dem FORTRAN-Programm konnte die Rechenzeit gegenüber der ALGOL-Version um mehr als die Hälfte verkürzt werden, so daß für eine Iteration je nach Anzahl der zu variierenden Parameter zwischen 10 und 25 Minuten Rechenzeit benötigt wurden.

Die Näherungsparameter für die Koordinaten der Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden von dem aus der Pattersonsynthese isolierten Bild abgelesen und die Schwingungen der Atome durch isotrope Temperaturfaktoren berücksichtigt. Die leichten Wasserstoffatome wurden vorerst vernachlässigt. In vier Iterationen sank der R-Wert auf 14,5%. In einer nachfolgenden Strukturfaktorrechnung fiel auf, daß einige Reflexe mit kleinen  $\sin\psi/\lambda$  -Werten wesentlich höher berechnet als gemessen wurden. Dieser Effekt wurde auf den Einfluß der Extinktion zurückgeführt und deshalb die Reflexe aus der innersten Kugel des reziproken Gitters für die Verfeinerung nicht weiter berücksichtigt. Nach Entfernung der sieben Reflexe

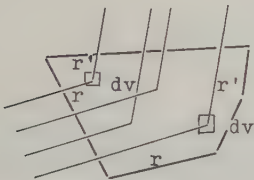
$$\begin{array}{cccc} (1\ 0\ 1) & (2\ 0\ 1) & (2\ 0\ 0) & \\ (0\ 1\ 1) & (1\ 1\ 1) & (2\ 1\ 0) & (2\ 1\ 1) \end{array}$$

mit  $\sin\psi/\lambda \leq 0,1$  aus dem Datensatz fiel der R-Wert in einer weiteren Iteration auf 13,1%. In der anschließenden Fouriersynthese konnten zwar Maxima gefunden werden, die sich als chemisch sinnvolle Lagen für die Wasserstoffatome interpretieren ließen. Die Berücksichtigung der H-Atome in diesen Lagen führte aber zu keiner wesentlichen Verbesserung des R-Wertes; deshalb wurden sie als falsch verworfen. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren ließen sich die Wasserstoffatome bei einem R-Wert von 10,8% lokalisieren. In sieben weiteren Iterationen, in denen anfangs die H-Atome an den aus der Fouriersynthese bestimmten Orten festgehalten, später aber auch mit variiert wurden, sank der R-Wert auf 7,0%. Bei der Berechnung der Abstände und Winkel zwischen den Atomen des Moleküls ergaben sich für chemisch gleichwertige Bindungen unterschiedliche Atomabstände. Diese Verzerrung des Moleküls wurde auf systematische Fehler in den Daten zurückgeführt. Es schien deshalb sinnvoll, für die gemessenen Strukturfaktoren eine Absorptionskorrektur durchzuführen.

## 4.2 Absorptionskorrektur

Die Röntgenstrahlung, die einen Weg der Länge  $t$  durch ein Material zurücklegt, wird um den Faktor  $T = e^{-\mu t}$  geschwächt. Dabei hängt der sog. lineare Absorptionskoeffizient  $\mu$  von der Wellenlänge der Strahlung und von der chemischen Zusammensetzung der durchstrahlten Substanz ab. Wird ein Kristall beliebiger Gestalt in einen Röntgenstrahl gebracht, so ist der Weg der Strahlung durch den Kristall für verschiedene Reflexe wegen der unterschiedlichen Orientierung zum Kristall verschieden lang. Deshalb muß dieser Effekt rechnerisch aus-

geglichen werden, um systematische Fehler in den gemessenen Intensitäten zu korrigieren. Die Intensität des gebeugten Strahles kann man als Summe der von den einzelnen Volumenelementen  $dv$  gebeugten Intensitäten betrachten. Legen ein- und ausfallender Strahl für ein bestimmtes Volumenelement den Weg  $r$



bzw  $r'$  zurück, so wird die Intensität um den Faktor  $e^{-(r+r')\mu}$  geschwächt. Um den Faktor  $T$  zu bestimmen, um den die gesamte vom Kristall in einer Richtung gebeugte Intensität geschwächt wird, muß über das ganze Volumen  $V$  des Kristalls integriert werden, d.h.

$$(4.2-1) \quad T = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(r+r')} dv.$$

Die gemessenen Intensitäten sind dann mit dem Faktor  $A = \frac{1}{T}$  zu multiplizieren, um den Einfluß der Absorption auf die Größe der Intensität zu korrigieren. Für einfache Kristallformen wie Kugeln oder Zylinder läßt sich  $T$  bzw.  $A$  in Abhängigkeit von den Kristallabmessungen und den Reflexionswinkeln tabellieren. Hat man dagegen einen Kristall anderer Gestalt, muß die Korrektur für jeden Reflex neu berechnet werden. Sie läßt sich auch mit experimentellen Mitteln bestimmen. Das Integral (4.2-1) kann man graphisch oder mit Hilfe eines Rechners näherungsweise ermitteln. Hier soll ein Programm beschrieben werden, das die Korrekturfaktoren für konvexe Kristalle näherungsweise berechnet, wenn diese

von höchstens vierzehn ebenen Flächen begrenzt werden. Es wurde in Anlehnung an ein von Busing und Levy [5] verfaßtes Programm für die CDC 3300 in USASI-FORTRAN geschrieben.

Zur Berechnung des Integrals  $\int_V e^{-\mu(r+r')} dv$  wird das Volumen  $V$  des Kristalls durch die Vereinigungsmenge von  $p^3$  Quadern  $Q_{ijk}$  mit den Volumina  $V_{ijk}$  angenähert. Für den Mittelpunkt jedes Quaders  $(x_i, y_j, z_k)$  wird der vom ein- und ausfallenden Strahl durch den Kristall zurückgelegte Weg  $r$  und  $r'$  berechnet und das Integral nach einer Methode von Gauß durch eine endliche Summe angenähert:

$$(4.2-2) \quad T = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(r+r')} dv \approx \frac{1}{V} \sum_{i,j,k=1}^m V_{ijk} e^{-\mu(r_{ijk}+r'_{ijk})}$$

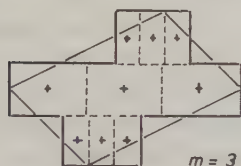
Um die  $Q_{ijk}$  festzulegen und die  $r_{ijk}$  und  $r'_{ijk}$  zu berechnen, wählt man ein orthonormiertes absolutes Koordinatensystem mit der Einheitslänge 1cm in x-, y- und z-Richtung. Darin beschreibt man die Lagen der Flächen, die den Kristall begrenzen, so durch  $n$  Gleichungen der Form

$$(4.2-3) \quad a_i x + b_i y + c_i z - d_i \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

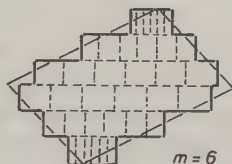
daß die Gleichungen (4.2-3) ausschließlich für die Punkte im Innern und auf der Oberfläche des Kristalls gelten. Die Größen  $n$  und  $p$  werden dem Programm auf einer Steuerkarte mitgeteilt. Um die Speicherkapazität der hiesigen Rechenmaschine nicht zu überschreiten, darf  $p$  höchstens 10 und  $n$  höchstens 14 betragen.

Durch das Programm wird der Kristall auf folgende Weise in Quader eingeteilt: Es werden der kleinste und der größte  $x$ -Wert  $a$  und  $b$  von Punkten innerhalb des Kristalls bestimmt und die Differenz  $(b-a)$  in  $p$  Teile geteilt. Die Mittelpunkte der entstehenden Intervalle sind die  $p$  möglichen  $x$ -Werte  $x_i$  für die Stützpunkte  $(x_i, y_j, z_k)$ , an denen das Integral berechnet werden soll. Dann werden für jedes  $i$  die minimalen und maximalen  $y$ -Werte  $c(x_i)$  und  $d(x_i)$  für die Punkte  $(x_i, y, z)$  aus dem Kristall bestimmt, die Differenz  $d(x_i) - c(x_i)$

wieder in  $p$  Teile geteilt und die Mittelpunkte der entstehenden Intervalle als  $y$ -Koordinaten  $y_j(x_i)$  gewählt. Entsprechend werden die  $z$ -Koordinaten der Stützpunkte und die Grenzen  $e(x_i, y_j)$  und  $f(x_i, y_j)$  des Kristalls in  $z$ -Richtung ermittelt. Man hat damit die Stützpunkte der Integration als Mittelpunkte der  $p^3$  Quader bestimmt, durch die das Volumen  $V$  angenähert wird. Aus dem folgenden zweidimensionalen Beispiel wird deutlich, daß mit wachsendem  $p$  das Volumen des Kristalls immer besser angenähert wird.



$m = 3$



$m = 6$

Für das Volumen der Quader  $Q_{ijk}$  ergibt sich

$$V_{ijk} = |Q_{ijk}| = \frac{1}{m^3} (b-a)(d(x_i)-c(x_i)) \cdot (f(x_i, y_j) - e(x_i, y_j))$$

Für die Berechnung der Weglängen des ein- und ausfallenden Strahles im Kristall ist es nötig, die Richtungskosinus  $\gamma_{ex}$ ,  $\gamma_{ey}$  und  $\gamma_{ez}$  bzw.  $\gamma_{ax}$ ,  $\gamma_{ay}$  und  $\gamma_{az}$  der beiden Strahlen gegenüber dem gewählten Koordinatensystem zu bestimmen. Danach bildet man alle Abstände auf dem Strahl vom Mittelpunkt des betrachteten Volumenelementes bis zum Schnittpunkt jeder Begrenzungsfläche. Dann ist der Abstand von der  $s$ -ten Ebene durch

$$r_s = \frac{d_s - a_s x_i - b_s y_j - c_s z_k}{a_s \gamma_{ex} + b_s \gamma_{ey} + c_s \gamma_{ez}}$$

Die entsprechende Beziehung mit den Richtungskosinus  $\gamma_{ax}$ ,  $\gamma_{ay}$  und  $\gamma_{az}$  gilt für den ausfallenden Strahl. Der kleinste der Werte  $r_s$  ist die gesuchte Weglänge.

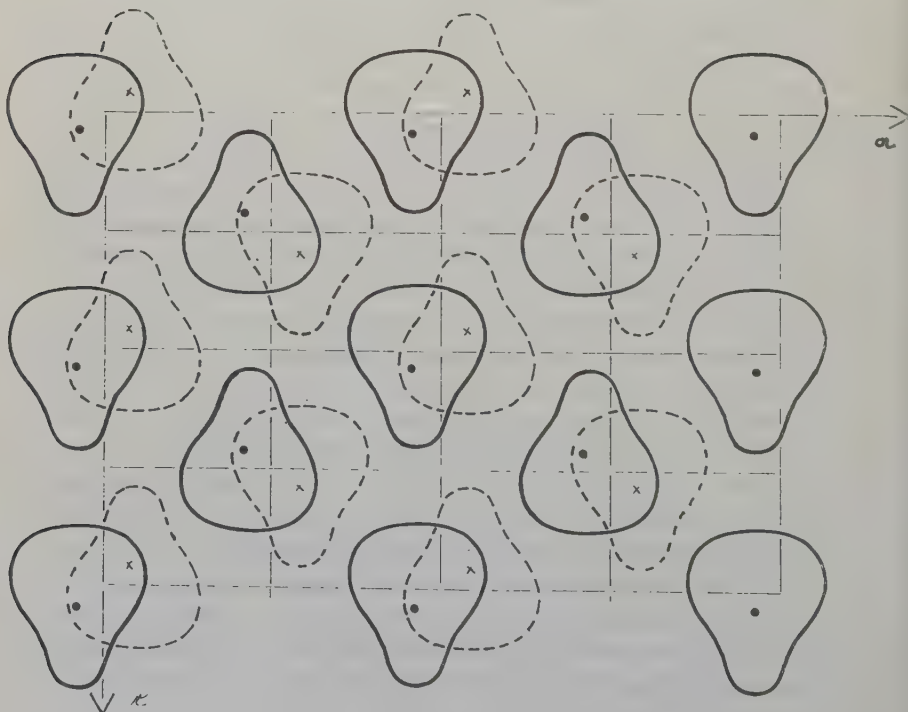
Für die Berechnung der Richtungskosinus ist die Art der verwendeten Aufnahmetechnik bestimmend. Hier wurde nur der Fall der Weißenberg-equi-inclination-technik berücksichtigt. Die Kopplung der Achsen des absoluten Koordinatensystems mit den röntgenographischen Hauptrichtungen wurde folgendermaßen festgelegt: Die y-Achse folgt der Richtung der Drehachse, die x-Achse stand senkrecht auf dem einfallenden Strahl und der y-Achse, die z-Achse wurde so ergänzt, daß ein Rechtssystem entstand. Darin wurde die Ausgangsstellung des Kristalls so gedacht, daß bei der Drehachse b die a -Achse mit der x-Achse des absoluten Systems übereinstimmte. Daraus ergeben sich mit Hilfe der Ewaldkugel und des reziproken Gitters die Richtungskosinus für den ein- und ausfallenden Strahl. Das vorliegende Programm erfaßt zunächst nur den orthorhombischen Fall, ist aber ohne große Änderungen auf die anderen Kristallsysteme auszudehnen.

Nach der Korrektur der Daten wurde die Mittelung wiederholt und mit dem so erstellten Datensatz die Verfeinerung nochmals begonnen. Bei einem R-Wert von 13,0% - nur unter Verwendung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome unter Berücksichtigung isotropen thermischen Schwingungsverhaltens - wurde mit der Suche nach den H-Atomen begonnen. Sie ließen sich diesmal besser in der Fouriersynthese lokalisieren. Nach dem Einführen anisotroper Temperaturfaktoren und der Berücksichtigung der Wasserstofflagen sank der R-Wert auf 8,7%. Ein Versuch, durch Variation der Koordinaten der Wasserstoffatome eine bessere Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren zu erhalten, erwies sich als wenig sinnvoll, da C-H - Abstände zwischen 0,78 und 1,25 Å auftraten. Entsprechend groß war der Schwingungsbereich der Winkel in den Methylgruppen. Dagegen zeigte eine Untersuchung der berechneten Strukturfaktoren, daß die starken Reflexe alle erheblich schwächer beobachtet worden waren, als die Rechnung ergab. Allein durch Entfernung der acht stärksten Reflexe konnte der R-Wert von 8,7% auf 7,1% gesenkt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, daß trotz der in Abschnitt 2 behandelten Vorsichtsmaßnahmen der Linearitätsbereich des Szintillationszählers überschritten wur-

de. Die dadurch auftretenden systematischen Fehler sind offensichtlich größer als die durch den Absorptionseffekt hervorgerufenen, wie ein Vergleich der Winkel und Abstände im Molekül mit und ohne Berücksichtigung der Absorption zeigt (siehe Abb.). Die Unterschiede liegen unterhalb der Fehlergrenzen. Deswegen sind in der abschließenden Tabelle die Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren des Verfeinerungsversuches ohne Absorptionskorrektur wiedergegeben; diese Werte liegen auch der Strukturfaktorrechnung zu Grunde.

## 5. Struktur- und Molekülbeschreibung

Für die Beschreibung des Packungsprinzips der Moleküle in der aufgefundenen Kristallstruktur des 6,6-Bisdimethylamino-fulvens ist es zweckmäßig, den Platzbedarf eines einzelnen Moleküls durch ein sehr flaches Rotationsellipsoid anzunähern, dessen ausgezeichnete Achse in Richtung der y-Achse verläuft. Der Mittelpunkt dieses Ellipsoids liegt dann etwa auf der Mitte der Verbindungslinie von exocyclischem Kohlenstoff zum Fünfring. Eine Betrachtung dieser ausgezeichneten Molekülschwerpunkte zeigt, daß sie zentrierte hexagonale Netze bilden (siehe Abb.). Die Annäherung an den Platzbedarf läßt sich verbessern, indem man an Stelle der Rotationsellipsoide spiegelsymmetrische Körper mit dem Querschnitt einer Birne einführt. Die Schrumpfung des Achsenverhältnisses  $a:c$



von 1,73:1 auf 1,43:1 wird dann dadurch erklärt, daß die Orientierung dieser Körper mit ihrer Spiegelebene in Richtung der a-Achse eine Verkürzung der Abstände in a-Richtung erlaubt. Durch die 2<sub>1</sub>-Achse wird eine zweite Schicht von Molekülen erzeugt, die gegenüber der ersten etwa auf Lücke sitzt. Es liegt also die hexagonal dichteste Kugelpackung als Packungsprinzip vor.

Eine Betrachtung der Winkel und Abstände in dem Molekül zeigt, daß im 6,6-Bisdimethylamino-fulven von den beiden Grenzformen (A) und (B) im wesentlichen die Grenzform (B) realisiert ist. Beide Verfeinerungsansätze zeigen für den carbocyclischen Fünfring ebenso wie für die exocyclische C-C Bindung innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Abstände, es ist allenfalls eine geringfügige Tendenz in Richtung der Grenzform (A) zu erkennen. Setzt man die Gleichartigkeit dieser sechs Bindungen voraus, sieht man ferner die C-N Bindungen als gleichartig an und ebenso die Bindungen N-CH<sub>3</sub>, so kann man das Molekül durch drei verschiedene Abstände d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub> und d<sub>3</sub> beschreiben. Eine Bestimmung dieser Größen für die beiden Datensätze ergibt:

mit Absorptionskorrektur

$$d_1 = 1,404 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 1,357 \pm 0,016 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 1,449 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

ohne Absorptionskorrektur

$$d_1 = 1,401 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 1,361 \pm 0,015 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 1,457 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Es wird deutlich, daß die Absorptionskorrektur das Ergebnis kaum beeinflusst. Der Verlängerung der Abstände im carbocyclischen Fünfring entspricht eine Verkürzung der C-N Bindung ebenso wie der N-CH<sub>3</sub> Bindung, wie es beim Vorliegen der dipolaren Grenzform (B) erwartet werden sollte.

# 5.1 Koordinaten und Temperaturfaktoren

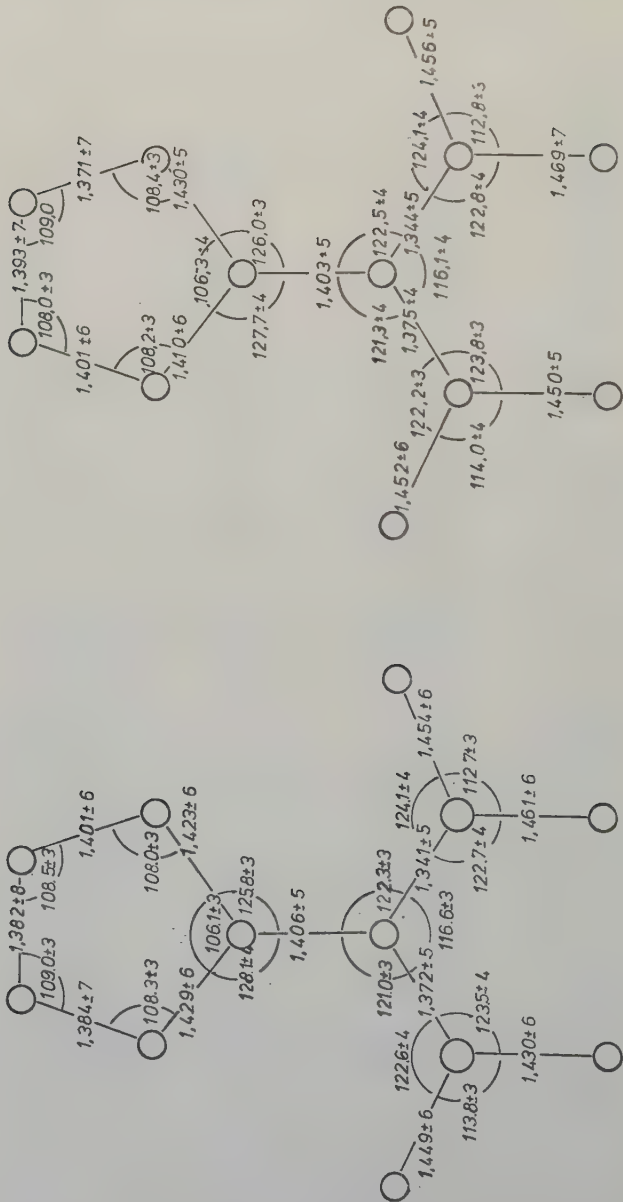
| Atom            | xyz         | $\beta_{ik}$ |             |             |
|-----------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| C <sup>1</sup>  | 0,3777 ± 3  | 0,0035 ± 2   | -0,0002 ± 3 | -0,0005 ± 2 |
|                 | 0,1134 ± 4  |              | 0,0023 ± 9  | 0,0010 ± 5  |
|                 | 0,4933 ± 4  |              |             | 0,0079 ± 4  |
| C <sup>2</sup>  | 0,3860 ± 3  | 0,0034 ± 2   | 0,0001 ± 3  | 0,0004 ± 2  |
|                 | 0,1158 ± 5  |              | 0,0039 ± 9  | 0,0001 ± 5  |
|                 | 0,3454 ± 4  |              |             | 0,0078 ± 4  |
| C <sup>3</sup>  | 0,4536 ± 3  | 0,0041 ± 2   | 0,0007 ± 7  | 0,0010 ± 3  |
|                 | 0,2190 ± 9  |              | 0,0106 ± 12 | 0,0012 ± 7  |
|                 | 0,2648 ± 4  |              |             | 0,0096 ± 5  |
| C <sup>4</sup>  | 0,4387 ± 4  | 0,0066 ± 4   | 0,0044 ± 6  | 0,0011 ± 3  |
|                 | 0,1854 ± 6  |              | 0,0180 ± 14 | 0,0007 ± 7  |
|                 | 0,1240 ± 4  |              |             | 0,0082 ± 5  |
| C <sup>5</sup>  | 0,3631 ± 5  | 0,0090 ± 4   | 0,0039 ± 6  | -0,0018 ± 3 |
|                 | 0,0624 ± 6  |              | 0,0157 ± 14 | -0,0018 ± 7 |
|                 | 0,1107 ± 5  |              |             | 0,0076 ± 5  |
| C <sup>6</sup>  | 0,3289 ± 4  | 0,0055 ± 3   | 0,0000 ± 5  | -0,0018 ± 3 |
|                 | 0,0223 ± 6  |              | 0,0077 ± 11 | -0,0010 ± 6 |
|                 | 0,2464 ± 5  |              |             | 0,0113 ± 5  |
| C <sup>7</sup>  | 0,1924 ± 3  | 0,0032 ± 2   | 0,0002 ± 5  | -0,0001 ± 3 |
|                 | 0,1070 ± 6  |              | 0,0174 ± 13 | 0,0044 ± 8  |
|                 | 0,4965 ± 5  |              |             | 0,0138 ± 6  |
| N <sup>8</sup>  | 0,2893 ± 3  | 0,0034 ± 2   | 0,0003 ± 3  | 0,0003 ± 2  |
|                 | 0,0697 ± 4  |              | 0,0068 ± 10 | 0,0019 ± 5  |
|                 | 0,5589 ± 3  |              |             | 0,0088 ± 4  |
| C <sup>9</sup>  | 0,2840 ± 4  | 0,0043 ± 3   | -0,0004 ± 4 | 0,0011 ± 3  |
|                 | 0,9766 ± 6  |              | 0,0139 ± 12 | 0,0051 ± 7  |
|                 | 0,6914 ± 5  |              |             | 0,0101 ± 5  |
| C <sup>10</sup> | 0,5604 ± 4  | 0,0034 ± 2   | -0,0014 ± 5 | -0,0001 ± 3 |
|                 | 0,1203 ± 5  |              | 0,0153 ± 12 | 0,0016 ± 8  |
|                 | 0,5390 ± 5  |              |             | 0,0110 ± 5  |
| N <sup>11</sup> | 0,4560 ± 3  | 0,0037 ± 2   | -0,0008 ± 3 | -0,0003 ± 2 |
|                 | 0,1455 ± 4  |              | 0,0089 ± 9  | 0,0002 ± 5  |
|                 | 0,5791 ± 3  |              |             | 0,0070 ± 3  |
| C <sup>12</sup> | 0,4448 ± 5  | 0,0077 ± 4   | -0,0030 ± 7 | -0,0001 ± 3 |
|                 | 0,2290 ± 15 |              | 0,0153 ± 14 | -0,0005 ± 7 |
|                 | 0,7178 ± 4  |              |             | 0,0070 ± 4  |

# Koordinaten der Wasserstoffatome

(es wurden isotrope Temperaturfaktoren  $B_i=3,5$  für alle H-Atome angenommen)

| Atom            | x           | y            | z           |
|-----------------|-------------|--------------|-------------|
| H <sup>1</sup>  | 0,4712 ± 41 | 0,2923 ± 98  | 0,0417 ± 58 |
| H <sup>2</sup>  | 0,3419 ± 50 | 0,9577 ± 74  | 0,0271 ± 58 |
| H <sup>3</sup>  | 0,2842 ± 47 | 0,9340 ± 77  | 0,2672 ± 60 |
| H <sup>4</sup>  | 0,5014 ± 45 | 0,2614 ± 168 | 0,2973 ± 63 |
| H <sup>5</sup>  | 0,3431 ± 45 | 0,7115 ± 91  | 0,0800 ± 59 |
| H <sup>6</sup>  | 0,1950 ± 45 | 0,1904 ± 74  | 0,4303 ± 65 |
| H <sup>7</sup>  | 0,1632 ± 54 | -0,0041 ± 79 | 0,4722 ± 67 |
| H <sup>8</sup>  | 0,1468 ± 59 | 0,4136 ± 82  | 0,2156 ± 65 |
| H <sup>9</sup>  | 0,2388 ± 52 | 0,5713 ± 87  | 0,2582 ± 57 |
| H <sup>10</sup> | 0,2551 ± 52 | 0,3720 ± 82  | 0,1821 ± 65 |
| H <sup>11</sup> | 0,0117 ± 58 | 0,8299 ± 84  | 0,2270 ± 61 |
| H <sup>12</sup> | 0,0434 ± 50 | 0,6444 ± 85  | 0,2883 ± 57 |
| H <sup>13</sup> | 0,1368 ± 50 | 0,7260 ± 95  | 0,2383 ± 57 |
| H <sup>14</sup> | 0,4035 ± 50 | 0,6539 ± 77  | 0,3677 ± 56 |
| H <sup>15</sup> | 0,4083 ± 49 | 0,7176 ± 88  | 0,5105 ± 69 |
| H <sup>16</sup> | 0,4274 ± 59 | 0,5756 ± 82  | 0,5331 ± 73 |

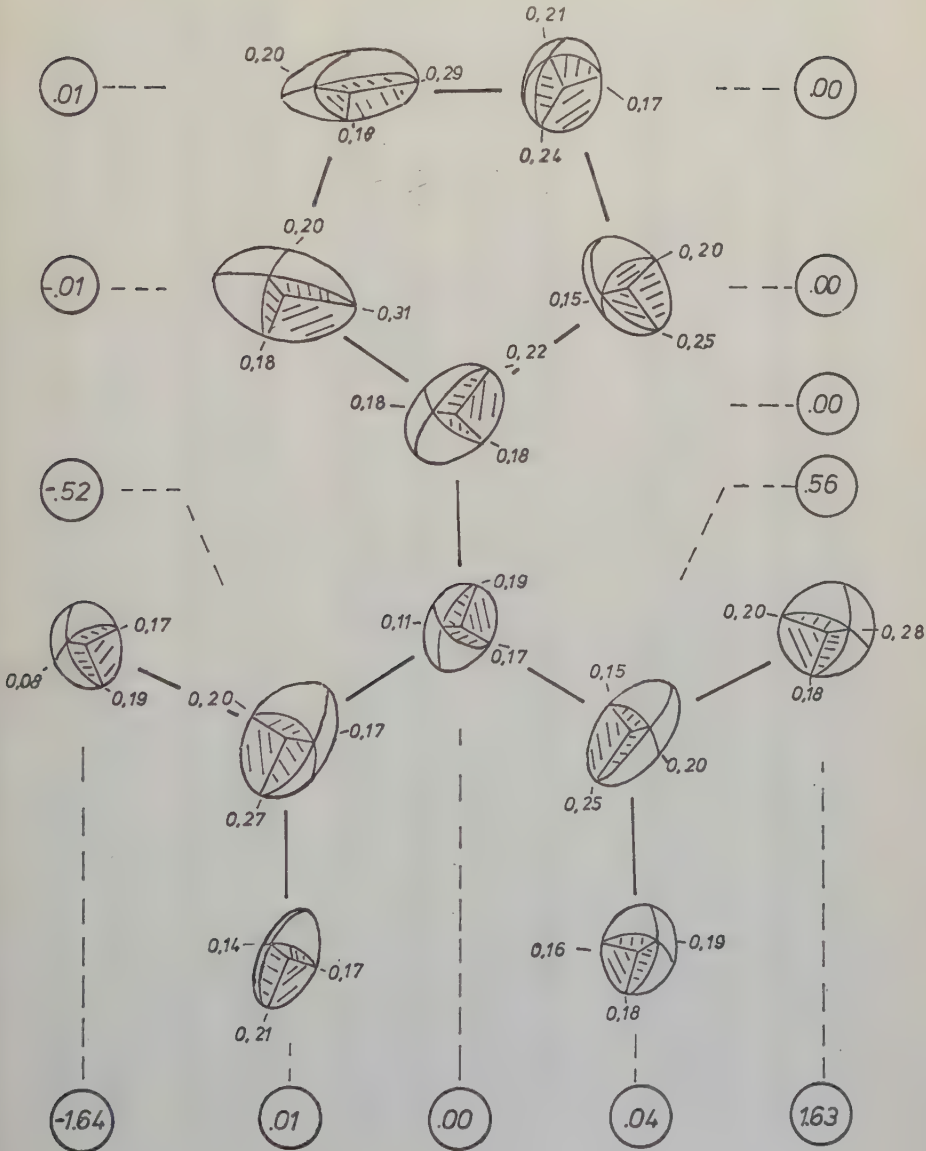
## 5.2 Abstände und Winkel



mit Absorptionskorrektur

ohne Absorptionskorrektur

### 5.3 Schwingungsellipsoide und Ebene.



Die Zahlen in den Kreisen geben die Lageabweichung der Atome senkrecht zur Zeichenebene in Å an; die Zahlen neben den Ellipsoiden sind die Längen der Halbachsen in Å

# Anhang 1: Gemessene und beobachtete Strukturfaktoren

| H | K | L  | FO  | FC   | H  | K | L  | FO  | FC  | H  | K | L  | FO  | FC   |
|---|---|----|-----|------|----|---|----|-----|-----|----|---|----|-----|------|
| 5 | 0 | 2  | 208 | 194  | 5  | 0 | 8  | 50  | 40  | 11 | 0 | 5  | 222 | 225  |
| 5 | 0 | 4  | 830 | 904  | 5  | 0 | 9  | 77  | 74  | 11 | 0 | 6  | 189 | 190  |
| 5 | 0 | 6  | 287 | 281  | 5  | 0 | 10 | 120 | 115 | 11 | 0 | 7  | 140 | 148  |
| 5 | 0 | 8  | 215 | 204  | 6  | 0 | 0  | 243 | 236 | 12 | 0 | 0  | 650 | 668  |
| 5 | 0 | 10 | 14  | 12   | 6  | 0 | 1  | 635 | 637 | 12 | 0 | 1  | 87  | 80   |
| 1 | 0 | 2  | 859 | 1068 | 6  | 0 | 2  | 60  | 63  | 12 | 0 | 2  | 192 | 185  |
| 1 | 0 | 3  | 117 | 113  | 6  | 0 | 3  | 709 | 638 | 12 | 0 | 3  | 135 | 138  |
| 1 | 0 | 4  | 195 | 176  | 6  | 0 | 4  | 251 | 232 | 12 | 0 | 4  | 48  | 55   |
| 1 | 0 | 5  | 600 | 610  | 6  | 0 | 5  | 40  | 19  | 12 | 0 | 5  | 71  | 57   |
| 1 | 0 | 6  | 160 | 151  | 6  | 0 | 6  | 113 | 103 | 12 | 0 | 6  | 35  | 11   |
| 1 | 0 | 7  | 409 | 389  | 6  | 0 | 7  | 176 | 175 | 13 | 0 | 1  | 130 | 125  |
| 1 | 0 | 8  | 260 | 270  | 6  | 0 | 8  | 95  | 108 | 13 | 0 | 2  | 239 | 224  |
| 1 | 0 | 9  | 84  | 78   | 6  | 0 | 9  | 255 | 248 | 13 | 0 | 3  | 125 | 129  |
| 1 | 0 | 10 | 53  | 40   | 7  | 0 | 1  | 495 | 472 | 13 | 0 | 4  | 14  | 9    |
| 2 | 0 | 2  | 288 | 263  | 7  | 0 | 2  | 515 | 467 | 13 | 0 | 5  | 80  | 60   |
| 2 | 0 | 3  | 256 | 236  | 7  | 0 | 3  | 92  | 86  | 14 | 0 | 0  | 17  | 5    |
| 2 | 0 | 4  | 233 | 227  | 7  | 0 | 4  | 39  | 42  | 14 | 0 | 1  | 52  | 48   |
| 2 | 0 | 5  | 316 | 304  | 7  | 0 | 5  | 32  | 15  | 14 | 0 | 2  | 88  | 78   |
| 2 | 0 | 6  | 315 | 290  | 7  | 0 | 6  | 61  | 78  | 14 | 0 | 3  | 32  | 7    |
| 2 | 0 | 7  | 233 | 230  | 7  | 0 | 7  | 459 | 469 | 0  | 1 | 3  | 509 | 486  |
| 2 | 0 | 8  | 87  | 109  | 7  | 0 | 8  | 32  | 10  | 0  | 1 | 5  | 754 | 722  |
| 2 | 0 | 9  | 370 | 368  | 7  | 0 | 9  | 94  | 89  | 0  | 1 | 7  | 463 | 442  |
| 2 | 0 | 10 | 56  | 13   | 8  | 0 | 0  | 726 | 744 | 0  | 1 | 9  | 384 | 395  |
| 3 | 0 | 1  | 474 | 464  | 8  | 0 | 1  | 320 | 306 | 1  | 1 | 2  | 943 | 1143 |
| 3 | 0 | 2  | 30  | 20   | 8  | 0 | 2  | 53  | 52  | 1  | 1 | 3  | 425 | 425  |
| 3 | 0 | 3  | 262 | 263  | 8  | 0 | 3  | 147 | 144 | 1  | 1 | 4  | 741 | 711  |
| 3 | 0 | 4  | 177 | 177  | 8  | 0 | 4  | 342 | 335 | 1  | 1 | 5  | 575 | 575  |
| 3 | 0 | 5  | 131 | 126  | 8  | 0 | 5  | 227 | 216 | 1  | 1 | 6  | 79  | 79   |
| 3 | 0 | 6  | 404 | 386  | 8  | 0 | 6  | 336 | 336 | 1  | 1 | 7  | 72  | 59   |
| 3 | 0 | 7  | 214 | 207  | 8  | 0 | 7  | 46  | 20  | 1  | 1 | 8  | 201 | 219  |
| 3 | 0 | 8  | 388 | 385  | 8  | 0 | 8  | 24  | 25  | 1  | 1 | 9  | 122 | 122  |
| 3 | 0 | 9  | 207 | 214  | 9  | 0 | 1  | 265 | 249 | 1  | 1 | 10 | 62  | 43   |
| 3 | 0 | 10 | 73  | 72   | 9  | 0 | 2  | 92  | 73  | 2  | 1 | 2  | 755 | 827  |
| 4 | 0 | 0  | 213 | 213  | 9  | 0 | 3  | 184 | 178 | 2  | 1 | 3  | 155 | 110  |
| 4 | 0 | 1  | 238 | 236  | 9  | 0 | 4  | 115 | 116 | 2  | 1 | 4  | 232 | 216  |
| 4 | 0 | 2  | 403 | 372  | 9  | 0 | 5  | 105 | 110 | 2  | 1 | 5  | 243 | 223  |
| 4 | 0 | 3  | 520 | 501  | 9  | 0 | 6  | 92  | 96  | 2  | 1 | 6  | 213 | 231  |
| 4 | 0 | 4  | 203 | 177  | 9  | 0 | 7  | 287 | 289 | 2  | 1 | 7  | 211 | 196  |
| 4 | 0 | 5  | 49  | 50   | 9  | 0 | 8  | 41  | 43  | 2  | 1 | 8  | 213 | 194  |
| 4 | 0 | 6  | 327 | 301  | 10 | 0 | 0  | 252 | 235 | 2  | 1 | 9  | 168 | 162  |
| 4 | 0 | 7  | 298 | 299  | 10 | 0 | 1  | 175 | 177 | 2  | 1 | 10 | 17  | 18   |
| 4 | 0 | 8  | 365 | 356  | 10 | 0 | 2  | 224 | 214 | 3  | 1 | 1  | 654 | 701  |
| 4 | 0 | 9  | 172 | 167  | 10 | 0 | 3  | 47  | 41  | 3  | 1 | 2  | 478 | 482  |
| 4 | 0 | 10 | 51  | 34   | 10 | 0 | 4  | 30  | 10  | 3  | 1 | 3  | 434 | 385  |
| 5 | 0 | 1  | 356 | 332  | 10 | 0 | 5  | 216 | 217 | 3  | 1 | 4  | 66  | 51   |
| 5 | 0 | 2  | 580 | 569  | 10 | 0 | 6  | 316 | 313 | 3  | 1 | 5  | 344 | 305  |
| 5 | 0 | 3  | 487 | 501  | 10 | 0 | 7  | 32  | 0   | 3  | 1 | 6  | 111 | 105  |
| 5 | 0 | 4  | 50  | 25   | 11 | 0 | 1  | 397 | 393 | 3  | 1 | 7  | 224 | 223  |
| 5 | 0 | 5  | 408 | 390  | 11 | 0 | 2  | 52  | 48  | 3  | 1 | 8  | 106 | 100  |
| 5 | 0 | 6  | 48  | 9    | 11 | 0 | 3  | 159 | 165 | 3  | 1 | 9  | 66  | 62   |
| 5 | 0 | 7  | 457 | 465  | 11 | 0 | 4  | 226 | 232 | 3  | 1 | 10 | 69  | 38   |

| H | K | L  | FO   | FC   | H  | K | L  | FO   | FC   | H | K | L  | FO   | FC   |
|---|---|----|------|------|----|---|----|------|------|---|---|----|------|------|
| 4 | 1 | 0  | 1096 | 1441 | 9  | 1 | 4  | 44   | 60   | 2 | 2 | 0  | 1426 | 2165 |
| 4 | 1 | 1  | 835  | 958  | 9  | 1 | 5  | 39   | 20   | 2 | 2 | 1  | 707  | 745  |
| 4 | 1 | 2  | 620  | 599  | 9  | 1 | 6  | 75   | 76   | 2 | 2 | 2  | 728  | 729  |
| 4 | 1 | 3  | 517  | 530  | 9  | 1 | 7  | 71   | 53   | 2 | 2 | 3  | 225  | 223  |
| 4 | 1 | 4  | 298  | 267  | 9  | 1 | 8  | 79   | 88   | 2 | 2 | 4  | 497  | 453  |
| 4 | 1 | 5  | 48   | 43   | 10 | 1 | 0  | 605  | 596  | 2 | 2 | 5  | 305  | 312  |
| 4 | 1 | 6  | 214  | 205  | 10 | 1 | 1  | 69   | 55   | 2 | 2 | 6  | 263  | 246  |
| 4 | 1 | 7  | 55   | 47   | 10 | 1 | 2  | 398  | 377  | 2 | 2 | 7  | 164  | 151  |
| 4 | 1 | 8  | 207  | 201  | 10 | 1 | 3  | 135  | 134  | 2 | 2 | 8  | 51   | 38   |
| 4 | 1 | 9  | 51   | 5    | 10 | 1 | 4  | 108  | 102  | 2 | 2 | 9  | 200  | 211  |
| 4 | 1 | 10 | 126  | 128  | 10 | 1 | 5  | 30   | 39   | 2 | 2 | 10 | 36   | 7    |
| 5 | 1 | 1  | 266  | 251  | 10 | 1 | 6  | 192  | 182  | 3 | 2 | 1  | 320  | 291  |
| 5 | 1 | 2  | 506  | 461  | 10 | 1 | 7  | 129  | 126  | 3 | 2 | 2  | 544  | 524  |
| 5 | 1 | 3  | 456  | 409  | 11 | 1 | 1  | 552  | 556  | 3 | 2 | 3  | 207  | 189  |
| 5 | 1 | 4  | 141  | 127  | 11 | 1 | 2  | 278  | 289  | 3 | 2 | 4  | 69   | 53   |
| 5 | 1 | 5  | 271  | 254  | 11 | 1 | 3  | 109  | 96   | 3 | 2 | 5  | 259  | 256  |
| 5 | 1 | 6  | 207  | 238  | 11 | 1 | 4  | 162  | 166  | 3 | 2 | 6  | 308  | 295  |
| 5 | 1 | 7  | 496  | 506  | 11 | 1 | 5  | 157  | 145  | 3 | 2 | 7  | 311  | 308  |
| 5 | 1 | 8  | 160  | 151  | 11 | 1 | 6  | 53   | 48   | 3 | 2 | 8  | 279  | 277  |
| 5 | 1 | 9  | 85   | 87   | 11 | 1 | 7  | 123  | 116  | 3 | 2 | 9  | 112  | 105  |
| 6 | 1 | 0  | 385  | 368  | 12 | 1 | 0  | 133  | 124  | 3 | 2 | 10 | 55   | 28   |
| 6 | 1 | 1  | 351  | 342  | 12 | 1 | 1  | 162  | 158  | 4 | 2 | 0  | 635  | 630  |
| 6 | 1 | 2  | 633  | 655  | 12 | 1 | 2  | 53   | 50   | 4 | 2 | 1  | 169  | 161  |
| 6 | 1 | 3  | 132  | 127  | 12 | 1 | 3  | 151  | 150  | 4 | 2 | 2  | 97   | 108  |
| 6 | 1 | 4  | 100  | 87   | 12 | 1 | 4  | 44   | 32   | 4 | 2 | 3  | 328  | 317  |
| 6 | 1 | 5  | 311  | 303  | 12 | 1 | 5  | 203  | 205  | 4 | 2 | 4  | 115  | 90   |
| 6 | 1 | 6  | 622  | 620  | 12 | 1 | 6  | 79   | 65   | 4 | 2 | 5  | 75   | 81   |
| 6 | 1 | 7  | 83   | 60   | 13 | 1 | 1  | 76   | 73   | 4 | 2 | 6  | 391  | 367  |
| 6 | 1 | 8  | 310  | 304  | 13 | 1 | 2  | 75   | 68   | 4 | 2 | 7  | 332  | 349  |
| 6 | 1 | 9  | 70   | 53   | 13 | 1 | 3  | 22   | 34   | 4 | 2 | 8  | 274  | 266  |
| 7 | 1 | 1  | 119  | 119  | 13 | 1 | 4  | 164  | 153  | 4 | 2 | 9  | 289  | 285  |
| 7 | 1 | 2  | 553  | 526  | 13 | 1 | 5  | 89   | 94   | 5 | 2 | 1  | 420  | 414  |
| 7 | 1 | 3  | 142  | 145  | 14 | 1 | 0  | 203  | 185  | 5 | 2 | 2  | 436  | 388  |
| 7 | 1 | 4  | 258  | 216  | 14 | 1 | 1  | 149  | 153  | 5 | 2 | 3  | 141  | 162  |
| 7 | 1 | 5  | 184  | 146  | 14 | 1 | 2  | 103  | 93   | 5 | 2 | 4  | 110  | 113  |
| 7 | 1 | 6  | 265  | 293  | 14 | 1 | 3  | 63   | 62   | 5 | 2 | 5  | 493  | 464  |
| 7 | 1 | 7  | 352  | 345  | 0  | 2 | 2  | 1143 | 1382 | 5 | 2 | 6  | 159  | 159  |
| 7 | 1 | 8  | 131  | 112  | 0  | 2 | 4  | 167  | 145  | 5 | 2 | 7  | 362  | 365  |
| 7 | 1 | 9  | 103  | 99   | 0  | 2 | 6  | 180  | 156  | 5 | 2 | 8  | 119  | 118  |
| 8 | 1 | 0  | 333  | 319  | 0  | 2 | 8  | 204  | 198  | 5 | 2 | 9  | 91   | 68   |
| 8 | 1 | 1  | 159  | 152  | 0  | 2 | 10 | 40   | 19   | 6 | 2 | 0  | 495  | 495  |
| 8 | 1 | 2  | 178  | 175  | 1  | 2 | 1  | 790  | 992  | 6 | 2 | 1  | 568  | 538  |
| 8 | 1 | 3  | 428  | 420  | 1  | 2 | 2  | 457  | 441  | 6 | 2 | 2  | 196  | 197  |
| 8 | 1 | 4  | 116  | 109  | 1  | 2 | 3  | 446  | 431  | 6 | 2 | 3  | 532  | 497  |
| 8 | 1 | 5  | 85   | 96   | 1  | 2 | 4  | 517  | 456  | 6 | 2 | 4  | 177  | 150  |
| 8 | 1 | 6  | 221  | 215  | 1  | 2 | 5  | 262  | 249  | 6 | 2 | 5  | 96   | 80   |
| 8 | 1 | 7  | 213  | 212  | 1  | 2 | 6  | 169  | 139  | 6 | 2 | 6  | 154  | 149  |
| 8 | 1 | 8  | 196  | 179  | 1  | 2 | 7  | 276  | 275  | 6 | 2 | 7  | 33   | 20   |
| 9 | 1 | 1  | 122  | 114  | 1  | 2 | 8  | 193  | 206  | 6 | 2 | 8  | 169  | 162  |
| 9 | 1 | 2  | 359  | 343  | 1  | 2 | 9  | 194  | 202  | 6 | 2 | 9  | 114  | 103  |
| 9 | 1 | 3  | 60   | 65   | 1  | 2 | 10 | 54   | 47   | 7 | 2 | 1  | 392  | 347  |

| H  | K | L | FO  | FC  | H  | K | L | FO   | FC   | H  | K | L | FO  | FC  |
|----|---|---|-----|-----|----|---|---|------|------|----|---|---|-----|-----|
| 1  | 2 | 2 | 403 | 379 | 14 | 2 | 2 | 82   | 78   | 5  | 3 | 8 | 82  | 82  |
| 1  | 2 | 3 | 160 | 156 | 0  | 3 | 1 | 303  | 288  | 5  | 3 | 9 | 68  | 52  |
| 1  | 2 | 4 | 63  | 39  | 0  | 3 | 3 | 442  | 403  | 6  | 3 | 0 | 721 | 727 |
| 7  | 2 | 5 | 210 | 214 | 0  | 3 | 5 | 651  | 639  | 6  | 3 | 1 | 350 | 304 |
| 7  | 2 | 6 | 81  | 75  | 0  | 3 | 7 | 109  | 130  | 6  | 3 | 2 | 179 | 181 |
| 7  | 2 | 7 | 283 | 286 | 0  | 3 | 9 | 30   | 55   | 6  | 3 | 3 | 98  | 95  |
| 7  | 2 | 8 | 32  | 28  | 1  | 3 | 1 | 594  | 591  | 6  | 3 | 4 | 318 | 308 |
| 7  | 2 | 9 | 100 | 104 | 1  | 3 | 2 | 311  | 325  | 6  | 3 | 5 | 119 | 131 |
| 1  | 2 | 0 | 442 | 427 | 1  | 3 | 3 | 590  | 564  | 6  | 3 | 6 | 441 | 431 |
| 1  | 2 | 1 | 248 | 262 | 1  | 3 | 4 | 558  | 535  | 6  | 3 | 7 | 127 | 126 |
| 1  | 2 | 2 | 209 | 213 | 1  | 3 | 5 | 79   | 91   | 6  | 3 | 8 | 265 | 256 |
| 1  | 2 | 3 | 80  | 87  | 1  | 3 | 6 | 47   | 56   | 6  | 3 | 9 | 95  | 89  |
| 1  | 2 | 4 | 184 | 185 | 1  | 3 | 7 | 204  | 180  | 7  | 3 | 1 | 36  | 45  |
| 1  | 2 | 5 | 183 | 168 | 1  | 3 | 8 | 102  | 109  | 7  | 3 | 2 | 220 | 196 |
| 1  | 2 | 6 | 225 | 218 | 1  | 3 | 9 | 122  | 118  | 7  | 3 | 3 | 117 | 123 |
| 1  | 2 | 7 | 64  | 48  | 2  | 3 | 0 | 345  | 347  | 7  | 3 | 4 | 331 | 327 |
| 1  | 2 | 8 | 92  | 93  | 2  | 3 | 1 | 225  | 221  | 7  | 3 | 5 | 242 | 222 |
| 9  | 2 | 1 | 209 | 194 | 2  | 3 | 2 | 384  | 333  | 7  | 3 | 6 | 193 | 202 |
| 9  | 2 | 2 | 59  | 55  | 2  | 3 | 3 | 314  | 332  | 7  | 3 | 7 | 189 | 190 |
| 9  | 2 | 3 | 111 | 107 | 2  | 3 | 4 | 427  | 405  | 7  | 3 | 8 | 129 | 139 |
| 9  | 2 | 4 | 75  | 76  | 2  | 3 | 5 | 164  | 158  | 8  | 3 | 0 | 288 | 280 |
| 9  | 2 | 5 | 206 | 214 | 2  | 3 | 6 | 93   | 78   | 8  | 3 | 1 | 212 | 196 |
| 9  | 2 | 6 | 84  | 65  | 2  | 3 | 7 | 225  | 219  | 8  | 3 | 2 | 57  | 29  |
| 9  | 2 | 7 | 293 | 298 | 2  | 3 | 8 | 63   | 64   | 8  | 3 | 3 | 291 | 293 |
| 9  | 2 | 8 | 86  | 66  | 2  | 3 | 9 | 199  | 200  | 8  | 3 | 4 | 75  | 72  |
| 10 | 2 | 0 | 379 | 383 | 3  | 3 | 1 | 285  | 270  | 8  | 3 | 5 | 150 | 137 |
| 10 | 2 | 1 | 189 | 196 | 3  | 3 | 2 | 611  | 556  | 8  | 3 | 6 | 50  | 50  |
| 10 | 2 | 2 | 155 | 146 | 3  | 3 | 3 | 279  | 247  | 8  | 3 | 7 | 85  | 90  |
| 10 | 2 | 3 | 194 | 199 | 3  | 3 | 4 | 231  | 225  | 8  | 3 | 8 | 127 | 130 |
| 10 | 2 | 4 | 113 | 116 | 3  | 3 | 5 | 133  | 137  | 9  | 3 | 1 | 205 | 209 |
| 10 | 2 | 5 | 218 | 232 | 3  | 3 | 6 | 91   | 71   | 9  | 3 | 2 | 340 | 337 |
| 10 | 2 | 6 | 206 | 211 | 3  | 3 | 7 | 310  | 324  | 9  | 3 | 3 | 93  | 75  |
| 10 | 2 | 7 | 52  | 55  | 3  | 3 | 8 | 85   | 91   | 9  | 3 | 4 | 104 | 87  |
| 11 | 2 | 1 | 316 | 313 | 3  | 3 | 9 | 84   | 69   | 9  | 3 | 5 | 36  | 41  |
| 11 | 2 | 2 | 156 | 142 | 4  | 3 | 0 | 1159 | 1283 | 9  | 3 | 6 | 62  | 59  |
| 11 | 2 | 3 | 216 | 228 | 4  | 3 | 1 | 514  | 541  | 9  | 3 | 7 | 93  | 82  |
| 11 | 2 | 4 | 208 | 218 | 4  | 3 | 2 | 404  | 396  | 10 | 3 | 0 | 411 | 392 |
| 11 | 2 | 5 | 101 | 90  | 4  | 3 | 3 | 351  | 329  | 10 | 3 | 1 | 174 | 163 |
| 11 | 2 | 6 | 147 | 151 | 4  | 3 | 4 | 178  | 168  | 10 | 3 | 2 | 301 | 300 |
| 12 | 2 | 0 | 453 | 453 | 4  | 3 | 5 | 135  | 116  | 10 | 3 | 3 | 154 | 144 |
| 12 | 2 | 1 | 55  | 67  | 4  | 3 | 6 | 373  | 372  | 10 | 3 | 4 | 149 | 147 |
| 12 | 2 | 2 | 284 | 279 | 4  | 3 | 7 | 77   | 76   | 10 | 3 | 5 | 92  | 96  |
| 12 | 2 | 3 | 79  | 64  | 4  | 3 | 8 | 116  | 90   | 10 | 3 | 6 | 73  | 75  |
| 12 | 2 | 4 | 95  | 105 | 4  | 3 | 9 | 75   | 71   | 10 | 3 | 7 | 67  | 69  |
| 12 | 2 | 5 | 83  | 62  | 5  | 3 | 1 | 262  | 247  | 11 | 3 | 1 | 371 | 372 |
| 13 | 2 | 1 | 130 | 124 | 5  | 3 | 2 | 262  | 249  | 11 | 3 | 2 | 82  | 87  |
| 13 | 2 | 2 | 117 | 109 | 5  | 3 | 3 | 112  | 93   | 11 | 3 | 3 | 163 | 143 |
| 13 | 2 | 3 | 119 | 126 | 5  | 3 | 4 | 132  | 106  | 11 | 3 | 4 | 188 | 183 |
| 13 | 2 | 4 | 67  | 57  | 5  | 3 | 5 | 475  | 477  | 11 | 3 | 5 | 120 | 109 |
| 14 | 2 | 0 | 135 | 140 | 5  | 3 | 6 | 157  | 158  | 11 | 3 | 6 | 49  | 20  |
| 14 | 2 | 1 | 74  | 65  | 5  | 3 | 7 | 230  | 226  | 12 | 3 | 0 | 135 | 129 |

| H  | K | L | F0   | FC   | H  | K | L | F0  | FC  | H  | K | L | F0  | FC  |
|----|---|---|------|------|----|---|---|-----|-----|----|---|---|-----|-----|
| 12 | 3 | 1 | 149  | 133  | 4  | 4 | 9 | 147 | 160 | 11 | 4 | 5 | 63  | 49  |
| 12 | 3 | 2 | 97   | 105  | 5  | 4 | 1 | 302 | 321 | 12 | 4 | 0 | 212 | 201 |
| 12 | 3 | 3 | 153  | 163  | 5  | 4 | 2 | 319 | 288 | 12 | 4 | 1 | 56  | 31  |
| 12 | 3 | 4 | 45   | 28   | 5  | 4 | 3 | 90  | 88  | 12 | 4 | 2 | 262 | 259 |
| 12 | 3 | 5 | 166  | 169  | 5  | 4 | 4 | 77  | 84  | 12 | 4 | 3 | 20  | 28  |
| 13 | 3 | 1 | 62   | 60   | 5  | 4 | 5 | 340 | 347 | 12 | 4 | 4 | 37  | 50  |
| 13 | 3 | 2 | 48   | 43   | 5  | 4 | 6 | 172 | 184 | 13 | 4 | 1 | 93  | 99  |
| 13 | 3 | 3 | 91   | 93   | 5  | 4 | 7 | 219 | 214 | 13 | 4 | 2 | 30  | 23  |
| 14 | 3 | 0 | 146  | 150  | 5  | 4 | 8 | 94  | 97  | 0  | 5 | 1 | 203 | 213 |
| 14 | 3 | 1 | 86   | 76   | 6  | 4 | 0 | 313 | 315 | 0  | 5 | 3 | 76  | 51  |
| 0  | 4 | 2 | 1055 | 1207 | 6  | 4 | 1 | 229 | 226 | 0  | 5 | 5 | 302 | 302 |
| 0  | 4 | 4 | 263  | 230  | 6  | 4 | 2 | 117 | 105 | 0  | 5 | 7 | 166 | 184 |
| 0  | 4 | 6 | 301  | 283  | 6  | 4 | 3 | 257 | 252 | 1  | 5 | 1 | 324 | 302 |
| 0  | 4 | 8 | 54   | 11   | 6  | 4 | 4 | 41  | 34  | 1  | 5 | 2 | 129 | 136 |
| 1  | 4 | 1 | 534  | 553  | 6  | 4 | 5 | 81  | 75  | 1  | 5 | 3 | 226 | 219 |
| 1  | 4 | 2 | 201  | 213  | 6  | 4 | 6 | 74  | 78  | 1  | 5 | 4 | 248 | 258 |
| 1  | 4 | 3 | 221  | 231  | 6  | 4 | 7 | 130 | 113 | 1  | 5 | 5 | 70  | 52  |
| 1  | 4 | 4 | 355  | 342  | 6  | 4 | 8 | 104 | 100 | 1  | 5 | 6 | 98  | 104 |
| 1  | 4 | 5 | 133  | 147  | 7  | 4 | 1 | 215 | 199 | 1  | 5 | 7 | 171 | 197 |
| 1  | 4 | 6 | 95   | 94   | 7  | 4 | 2 | 184 | 195 | 1  | 5 | 8 | 53  | 48  |
| 1  | 4 | 7 | 219  | 220  | 7  | 4 | 3 | 120 | 115 | 2  | 5 | 0 | 96  | 102 |
| 1  | 4 | 8 | 124  | 99   | 7  | 4 | 4 | 57  | 62  | 2  | 5 | 1 | 72  | 76  |
| 1  | 4 | 9 | 139  | 150  | 7  | 4 | 5 | 328 | 325 | 2  | 5 | 2 | 267 | 283 |
| 2  | 4 | 0 | 640  | 684  | 7  | 4 | 6 | 35  | 46  | 2  | 5 | 3 | 257 | 273 |
| 2  | 4 | 1 | 190  | 201  | 7  | 4 | 7 | 67  | 55  | 2  | 5 | 4 | 210 | 215 |
| 2  | 4 | 2 | 141  | 132  | 7  | 4 | 8 | 36  | 53  | 2  | 5 | 5 | 235 | 232 |
| 2  | 4 | 3 | 104  | 113  | 8  | 4 | 0 | 295 | 268 | 2  | 5 | 6 | 213 | 235 |
| 2  | 4 | 4 | 158  | 158  | 8  | 4 | 1 | 314 | 326 | 2  | 5 | 7 | 49  | 15  |
| 2  | 4 | 5 | 201  | 194  | 8  | 4 | 2 | 317 | 328 | 2  | 5 | 8 | 48  | 50  |
| 2  | 4 | 6 | 239  | 252  | 8  | 4 | 3 | 164 | 171 | 3  | 5 | 1 | 199 | 196 |
| 2  | 4 | 7 | 228  | 226  | 8  | 4 | 4 | 143 | 149 | 3  | 5 | 2 | 267 | 273 |
| 2  | 4 | 8 | 110  | 123  | 8  | 4 | 5 | 146 | 145 | 3  | 5 | 3 | 199 | 219 |
| 2  | 4 | 9 | 58   | 63   | 8  | 4 | 6 | 82  | 70  | 3  | 5 | 4 | 232 | 241 |
| 3  | 4 | 1 | 107  | 120  | 8  | 4 | 7 | 55  | 56  | 3  | 5 | 5 | 179 | 175 |
| 3  | 4 | 2 | 276  | 253  | 9  | 4 | 1 | 120 | 114 | 3  | 5 | 6 | 49  | 61  |
| 3  | 4 | 3 | 232  | 228  | 9  | 4 | 2 | 51  | 40  | 3  | 5 | 7 | 162 | 174 |
| 3  | 4 | 4 | 234  | 211  | 9  | 4 | 3 | 91  | 108 | 3  | 5 | 8 | 64  | 54  |
| 3  | 4 | 5 | 112  | 104  | 9  | 4 | 4 | 79  | 77  | 4  | 5 | 0 | 252 | 238 |
| 3  | 4 | 6 | 72   | 61   | 9  | 4 | 5 | 114 | 117 | 4  | 5 | 1 | 97  | 120 |
| 3  | 4 | 7 | 164  | 165  | 9  | 4 | 6 | 92  | 82  | 4  | 5 | 2 | 235 | 230 |
| 3  | 4 | 8 | 162  | 162  | 10 | 4 | 0 | 299 | 297 | 4  | 5 | 3 | 188 | 182 |
| 3  | 4 | 9 | 99   | 100  | 10 | 4 | 1 | 116 | 111 | 4  | 5 | 4 | 158 | 151 |
| 4  | 4 | 0 | 430  | 416  | 10 | 4 | 2 | 131 | 123 | 4  | 5 | 5 | 81  | 79  |
| 4  | 4 | 1 | 187  | 197  | 10 | 4 | 3 | 118 | 127 | 4  | 5 | 6 | 173 | 184 |
| 4  | 4 | 2 | 109  | 135  | 10 | 4 | 4 | 91  | 90  | 4  | 5 | 7 | 69  | 69  |
| 4  | 4 | 3 | 252  | 265  | 10 | 4 | 5 | 141 | 152 | 4  | 5 | 8 | 17  | 23  |
| 4  | 4 | 4 | 75   | 80   | 10 | 4 | 6 | 120 | 108 | 5  | 5 | 1 | 169 | 168 |
| 4  | 4 | 5 | 202  | 207  | 11 | 4 | 1 | 210 | 206 | 5  | 5 | 2 | 131 | 130 |
| 4  | 4 | 6 | 269  | 276  | 11 | 4 | 2 | 81  | 79  | 5  | 5 | 3 | 98  | 80  |
| 4  | 4 | 7 | 149  | 169  | 11 | 4 | 3 | 203 | 205 | 5  | 5 | 4 | 187 | 201 |
| 4  | 4 | 8 | 125  | 115  | 11 | 4 | 4 | 157 | 166 | 5  | 5 | 5 | 290 | 307 |

| H  | K | L | FO  | FC  | H | K | L | FO  | FC  | H  | K | L | FO  | FC  |
|----|---|---|-----|-----|---|---|---|-----|-----|----|---|---|-----|-----|
| 5  | 5 | 6 | 60  | 46  | 2 | 6 | 0 | 85  | 94  | 9  | 6 | 4 | 76  | 77  |
| 5  | 5 | 7 | 44  | 35  | 2 | 6 | 1 | 71  | 63  | 10 | 6 | 0 | 165 | 176 |
| 6  | 5 | 0 | 584 | 584 | 2 | 6 | 2 | 325 | 341 | 10 | 6 | 1 | 126 | 136 |
| 6  | 5 | 1 | 190 | 190 | 2 | 6 | 3 | 120 | 119 | 10 | 6 | 2 | 193 | 201 |
| 6  | 5 | 2 | 54  | 64  | 2 | 6 | 4 | 133 | 138 | 10 | 6 | 3 | 52  | 51  |
| 6  | 5 | 3 | 131 | 137 | 2 | 6 | 5 | 92  | 83  | 0  | 7 | 1 | 108 | 114 |
| 6  | 5 | 4 | 289 | 302 | 2 | 6 | 6 | 88  | 103 | 0  | 7 | 3 | 87  | 97  |
| 6  | 5 | 5 | 39  | 4   | 2 | 6 | 7 | 169 | 184 | 0  | 7 | 5 | 66  | 71  |
| 6  | 5 | 6 | 173 | 184 | 3 | 6 | 1 | 82  | 77  | 1  | 7 | 1 | 172 | 184 |
| 6  | 5 | 7 | 68  | 82  | 3 | 6 | 2 | 195 | 200 | 1  | 7 | 2 | 105 | 110 |
| 7  | 5 | 1 | 63  | 60  | 3 | 6 | 3 | 173 | 181 | 1  | 7 | 3 | 96  | 91  |
| 7  | 5 | 2 | 134 | 130 | 3 | 6 | 4 | 190 | 205 | 1  | 7 | 4 | 94  | 90  |
| 7  | 5 | 3 | 63  | 55  | 3 | 6 | 5 | 130 | 129 | 1  | 7 | 5 | 124 | 120 |
| 7  | 5 | 4 | 122 | 147 | 3 | 6 | 6 | 39  | 25  | 1  | 7 | 6 | 112 | 103 |
| 7  | 5 | 5 | 170 | 182 | 3 | 6 | 7 | 48  | 51  | 2  | 7 | 0 | 66  | 72  |
| 7  | 5 | 6 | 108 | 127 | 4 | 6 | 0 | 165 | 176 | 2  | 7 | 1 | 124 | 120 |
| 7  | 5 | 7 | 54  | 63  | 4 | 6 | 1 | 83  | 76  | 2  | 7 | 2 | 50  | 11  |
| 8  | 5 | 0 | 178 | 178 | 4 | 6 | 2 | 67  | 77  | 2  | 7 | 3 | 142 | 155 |
| 8  | 5 | 1 | 205 | 223 | 4 | 6 | 3 | 133 | 143 | 2  | 7 | 4 | 40  | 12  |
| 8  | 5 | 2 | 206 | 232 | 4 | 6 | 4 | 100 | 95  | 2  | 7 | 5 | 137 | 147 |
| 8  | 5 | 3 | 102 | 100 | 4 | 6 | 5 | 175 | 178 | 2  | 7 | 6 | 140 | 162 |
| 8  | 5 | 4 | 39  | 45  | 4 | 6 | 6 | 151 | 157 | 3  | 7 | 1 | 164 | 177 |
| 8  | 5 | 5 | 72  | 78  | 4 | 6 | 7 | 85  | 68  | 3  | 7 | 2 | 124 | 147 |
| 8  | 5 | 6 | 112 | 103 | 5 | 6 | 1 | 215 | 239 | 3  | 7 | 3 | 69  | 80  |
| 9  | 5 | 1 | 150 | 167 | 5 | 6 | 2 | 127 | 137 | 3  | 7 | 4 | 146 | 144 |
| 9  | 5 | 2 | 140 | 147 | 5 | 6 | 3 | 114 | 118 | 3  | 7 | 5 | 127 | 134 |
| 9  | 5 | 3 | 33  | 16  | 5 | 6 | 4 | 73  | 58  | 3  | 7 | 6 | 37  | 22  |
| 9  | 5 | 4 | 194 | 209 | 5 | 6 | 5 | 148 | 150 | 4  | 7 | 0 | 70  | 62  |
| 9  | 5 | 5 | 117 | 109 | 5 | 6 | 6 | 72  | 73  | 4  | 7 | 1 | 70  | 82  |
| 10 | 5 | 0 | 305 | 320 | 6 | 6 | 0 | 113 | 124 | 4  | 7 | 2 | 224 | 237 |
| 10 | 5 | 1 | 160 | 166 | 6 | 6 | 1 | 163 | 187 | 4  | 7 | 3 | 73  | 81  |
| 10 | 5 | 2 | 150 | 155 | 6 | 6 | 2 | 92  | 88  | 4  | 7 | 4 | 175 | 184 |
| 10 | 5 | 3 | 163 | 163 | 6 | 6 | 3 | 106 | 122 | 4  | 7 | 5 | 79  | 84  |
| 10 | 5 | 4 | 96  | 99  | 6 | 6 | 4 | 94  | 100 | 5  | 7 | 1 | 120 | 124 |
| 10 | 5 | 5 | 97  | 101 | 6 | 6 | 5 | 91  | 94  | 5  | 7 | 2 | 112 | 110 |
| 11 | 5 | 1 | 189 | 205 | 6 | 6 | 6 | 39  | 38  | 5  | 7 | 3 | 103 | 112 |
| 11 | 5 | 2 | 61  | 41  | 7 | 6 | 1 | 98  | 104 | 5  | 7 | 4 | 110 | 124 |
| 11 | 5 | 3 | 132 | 133 | 7 | 6 | 2 | 88  | 96  | 5  | 7 | 5 | 92  | 87  |
| 12 | 5 | 0 | 128 | 145 | 7 | 6 | 3 | 61  | 61  | 6  | 7 | 0 | 231 | 239 |
| 12 | 5 | 1 | 68  | 68  | 7 | 6 | 4 | 62  | 61  | 6  | 7 | 1 | 45  | 50  |
| 0  | 6 | 2 | 394 | 416 | 7 | 6 | 5 | 97  | 105 | 6  | 7 | 2 | 175 | 182 |
| 0  | 6 | 4 | 103 | 108 | 8 | 6 | 0 | 164 | 174 | 6  | 7 | 3 | 64  | 59  |
| 0  | 6 | 6 | 309 | 331 | 8 | 6 | 1 | 111 | 130 | 6  | 7 | 4 | 117 | 122 |
| 1  | 6 | 1 | 315 | 310 | 8 | 6 | 2 | 139 | 133 | 7  | 7 | 1 | 73  | 77  |
| 1  | 6 | 2 | 138 | 138 | 8 | 6 | 3 | 151 | 169 | 7  | 7 | 2 | 71  | 60  |
| 1  | 6 | 3 | 53  | 40  | 8 | 6 | 4 | 91  | 103 | 7  | 7 | 3 | 49  | 22  |
| 1  | 6 | 4 | 127 | 143 | 8 | 6 | 5 | 82  | 91  | 7  | 7 | 4 | 89  | 68  |
| 1  | 6 | 5 | 140 | 153 | 9 | 6 | 1 | 91  | 90  | 8  | 7 | 0 | 108 | 117 |
| 1  | 6 | 6 | 17  | 15  | 9 | 6 | 2 | 24  | 16  | 8  | 7 | 1 | 114 | 139 |
| 1  | 6 | 7 | 120 | 122 | 9 | 6 | 3 | 138 | 137 | 8  | 7 | 2 | 121 | 136 |

FORTRAN(1.1)/MASTER

# Anhang 2: Absorptionsprogramm

PROGRAM AHSOR2

```

C
C      REIHENFOLGE FÜR LAUF-, STAB-, SCHICHTINDEX
C      NO=1 HKL      NO=2 HLK      NO=3 KHL
C      NO=4 KLH      NO=5 LHK      NO=6 LKH

C      MAXIMAL N=14 FLÄCHEN
C      MAXIMAL M=10 STÜTZPUNKTE IN JEDER RICHTUNG FÜR DIE INTEGRATION
      DIMENSION R(10),U(10),T(12)
      DIMENSION FLK(80),DATEN(1150),DA(20),DAB(20)
      DIMENSION RICOS(6)
      INTEGER H0,SN,M1
      REAL IDENT(9),KB,LC,LAM,LAM2,MUE

1  FORMAT(9R8)
2  FORMAT(60X,9R8)
3  FORMAT(3I4,F11.0,F7.0,I4)
4  FORMAT(5I4)
5  FORMAT(6F12.6)
6  FORMAT(4E12.4)
7  FORMAT(40H0GITTERKONSTANTEN DES REZIPROKEN GITTERS,/,6F12.6)
8  FORMAT(5E16.8)
9  FORMAT(5(E16.8,3X))
10 FORMAT(16,5X,3I4,5X,2F8.1,5X,E12.6,5X,2F8.1)
11 FORMAT(4F10.6)
12 FORMAT(/////,18H ENDE DER RECHNUNG)
13 FORMAT(4E15.7)
20 FORMAT(37H WELLENLÄNGE DER BENUTZTEN STRAHLUNG,F12.6,/,42H GITTE
      RKONSTANTE IN RICHTUNG DER DREHACHSE,F12.6)
21 FORMAT(20H0ANZAHL STÜTZPUNKTE,15,/,20H ANZAHL FLÄCHEN ,15)
22 FORMAT(22H ABSORPTIONSKORREKTUR )
23 FORMAT(22H0GAUSSSCHE STÜTZPUNKTE)
24 FORMAT(18H0GAUSSSCHE RICHTUNG)
25 FORMAT(23H0ABSORPTIONSKOEFFIZIENT,E12.4)
26 FORMAT(18H VOLUMEN,E16.8)
27 FORMAT(18H DIFFERENZ(V1-V) =,E16.8)
28 FORMAT(//,46H A(S)*X(I)+B(S)*Y(I)+C(S)*Z(K)-D(S) S=1.2...N,/,33H
      2(B-A)*(D-C)*(F-E)*R(I)*R(J)*R(K))
29 FORMAT(A1H1 NR      H K L      F      DF
      2A      F*A      DF*A,2R8)

C4      EINLESETEIL
      READ(60,1) (IDENT(I),I=1,9)
      WRITE(61,22)
      WRITE(61,2) (IDENT(I),I=1,9)

      READ(60,4) M,N,NO,KO
      WRITE(61,21) M,N
      NEND=4*N
      MEND=M*M*M*(1+N)
      IF (NO-1) 601,601,602
601 ASSIGN R10 TO NN
      GO TO 620

```

```

602 IF (N0-2) 620,603,604
603 ASSIGN R20 TO NN
    GO TO 620
604 IF (N0-3) 620,605,606
605 ASSIGN R30 TO NN
    GO TO 620
606 IF (N0-4) 620,607,608
607 ASSIGN R40 TO NN
    GO TO 620
608 IF (N0-5) 620,609,610
609 ASSIGN R50 TO NN
    GO TO 620
610 IF (N0-6) 620,611,611
611 ASSIGN R60 TO NN
620 CONTINUE

```

```

ZM=1.0/M
U(1)=0.5*ZM
DO 630 I=2,M
630 U(I)=U(I-1)*ZM

```

C            ABSORPTIONSKOEFFIZIENT

```

READ(60,6) MUE
WRITE(61,25) MUE

```

C            GITTERKONSTANTEN DES REZIPROKEN GITTERS

```

READ(60,5) AS,BS,CS,AL,RE,GA
WRITE(61,7) AS,BS,CS,AL,RE,GA

```

C            FUNDAMENTALTENSOR

```

A11=AS*AS
A12=AS*BS*GA
A13=AS*CS*BE
A22=BS*BS
A23=BS*CS*AL
A33=CS*CS

```

```

AS=0.5*AS
BS=0.5*BS
CS=0.5*CS
AL=2*AL
RE=2*RE
GA=2*GA

```

```

READ(60,5) LAM,X0
WRITE(61,20) LAM,X0
LAM2=LAM*LAM
X1=LAM*0.5/X0
X2=X1*X1

```

C            KOEFFIZIENTEN FUER DIE GLEICHUNGEN DER FLAECHEN

```

READ(60,13) (FLK(I),I=1,NEND)
WRITE(61,13) (FLK(I),I=1,NEND)

```

```
V=0.0
K1=1
DIV=1.0
EPS=10.0E-06
NRF=0
```

C2       BERECHNUNG VON A,R,B-A

```
IF (K0) 202,202,201
201 WRITE(61,2) (IDENT(I),I=1,9)
WRITE(61,26)
202 A=10.0E37
R=-A
I1=N-2
DO 280 IP=1,I1
IP1=IP+1
I1=N-1
DO 280 IQ=IP1,I1
IQ1=IQ+1
DO 280 IR=IQ1,N
IP1=4*IP-3
IQ1=4*IQ-3
IR1=4*IR-3
DO 207 K=1,4
I1=3*(K-1)
T(I1+1)=FLK(IP1)
T(I1+2)=FLK(IQ1)
T(I1+3)=FLK(IR1)
IP1=IP1+1
IQ1=IQ1+1
207 IR1=IR1+1
CALL GAUSOL(T,3,DIV)
IF (DIV) 280,208,208
208 T1=T(10)
T2=T(11)
T3=T(12)
DO 210 K=1,NEND,4
ZW=FLK(K)*T1+FLK(K+1)*T2+FLK(K+2)*T3-FLK(K+3)*EPS
IF (ZW) 280,210,210
210 CONTINUE
IF (A-T1) 216,216,215
215 A=T1
216 IF(T1-B) 225,225,217
217 B=T1
225 IF (K0) 280,280,226
226 WRITE(61,27) IP,IQ,IR,T1,T2,T3
280 CONTINUE
DIF1=B-A
C2       ENDE
```

C3       BERECHNUNG DER C(I),D(I),C(I)-D(I) IN ABHAENGIGKEIT VON X(I)

```
DO 390 I=1,M
X=A+DIF1*U(I)
```

```

      IF (B-X) 391,301,301
301 WX= ZM*DIFF1
      DO 310 K=1,N
      I1=4*K
310 DA(K)=FLK(I1)-FLK(I1-3)*X

      C=10.0E37
      D=-C
      I1=N-1
      DO 350 IP=1,I1
      IP1=IP+1
      DO 350 IQ=IP1,N
      T(1)=FLK(4*IP-2)
      T(2)=FLK(4*IQ-2)
      T(4)=FLK(4*IP-1)
      T(5)=FLK(4*IQ-1)
      T(7)=DA(IP)
      T(8)=DA(IQ)
      CALL GAUSOL(T,2,DIV)
      IF (DIV) 350,320,320
320 T1=T(7)
      T2=T(8)
      DO 330 K=1,N
      I1=4*K
      ZW=FLK(I1-2)*T1+FLK(I1-1)*T2-DA(K)+EPS
      IF (ZW) 350,330,330
330 CONTINUE
      IF (C-T1) 336,336,335
335 C=T1
336 IF (T1-D) 338,338,337
337 D=T1
338 CONTINUE
350 CONTINUE
      DIF2=D-C

C4      BERECHNUNG DER E(I,J),F(I,J)
      DO 390 J=1,M
      Y=C+DIF2*(J)
      WY=WX*DIF2*ZM
      DO 355 K=1,N
355 DAB(K)=DA(K)-FLK(4*K-2)*Y

      E=10.0E37
      F=-E
      DO 370 I1=1,N
      Z=DAB(I1)/FLK(4*I1-1)
      DO 360 K=1,N
      ZW=FLK(4*K-1)*Z-DAB(K)+EPS
      IF (ZW) 370,360,360
360 CONTINUE
      IF (E-Z) 366,366,365
365 E=Z
366 IF (Z-F) 370,370,369
369 F=Z

```

FORTRAN(1.1)/MASTER

```

370 CONTINUE
DIF3=F-E
C      ENDE

      DO 380 K=1,M
      Z=E+DIF3*U(K)
      DO 375 I1=1,N
      ZW=DAB(I1)-FLK(4*I1-1)*Z
      IF (ZW) 372,372,371
371 ZW=0.0
372 DATEN(K1)=ZW
375 K1=K1+1
      ZW=MY*DIF3*ZM
      V=V+ZW
      DATEN(K1)=ZW
380 K1=K1+1
390 CONTINUE

```

```

C      VOLUMEN
      WRITE(61,26) V
      GO TO 400
391 WRITE(61,25)
400 CONTINUE

      K1=N+1
407 WRITE(61,29) (IDENT(I),I=1,2)
      J=0

411 READ(60,3) H1,KK,L1,F,DF,SN
      IF (IABS(H1)-99) 408,500,500

408 GO TO NN,(810,820,830,840,850,860)
810 H0=H1
      K0=KK
      L0=L1
      GO TO 701
820 H0=H1
      K0=L1
      L0=KK
      GO TO 701
830 H0=KK
      K0=H1
      L0=L1
      GO TO 701
840 H0=KK
      K0=L1
      L0=H1
      GO TO 701
850 H0=L1
      K0=H1

```

```

      L0=KK
      GO TO 701
000  H0=L1
      K0=KK
      L0=H1
701  HA=H0*AS
      KB=K0*BS
      LC=L0*CS

      NRF=NRF+1
      J=J+1

      WU=HA*HA+KB*KB+LC*LC+HA*LC*BE+KB*LC*AL+HA*KB*GA
      STH2=WU*LAM2
      HA=SQRT(WU)
      SMU2=K0*K0*x2
      SK= H0*A11+K0*A12+L0*A13
      ZW=1.0-SMU2/STH2
      IF (ZW) 902,903,903
902  ZW=1.0E-06
903  COPH=SK/(4.0*HA*AS*SQRT(ZW))

      ZW=1.0-COPH*COPH
      IF (ZW) 904,904,905
904  SIPH=0.0
      GO TO 906
905  SIPH=SQRT(1.0-COPH*COPH)

906  STH=LAM*HA
      CTH=SQRT(1.0-STH2)
      SMU=K0*x1
      RICOS(1)= STH*COPH+CTH*SIPH
      RICOS(2)=SMU
      RICOS(3)=-CTH*COPH+STH*SIPH
      RICOS(4)=-SIPH*CTH+COPH*STH
      RICOS(5)=SMU
      RICOS(6)=CTH*COPH+STH*SIPH

      A=0.0
      K=1
      DO 410 I1=1,NEND,4
      DA(K)=FLK(I1)*RICOS(1)+FLK(I1+1)*RICOS(2)+FLK(I1+2)*RICOS(3)
      DAB(K)=FLK(I1)*RICOS(4)+FLK(I1+1)*RICOS(5)+FLK(I1+2)*RICOS(6)
410  K=K+1

      N1=N+1
      DO 450 I1=1,MEND,N1
      K1=I1
      RA=10.0E37
      RB=RA
      DO 440 K=1,N

```

FORTRAN(1.1)/MASTER

```

      ZW=DA(K)
      ZW1=DATEN(K1)
      IF (ZW) 415,420,420
415  TA=ZW1/ZW
      IF (RA=TA) 420,420,418
418  RA=TA

420  ZW=DAB(K)
      IF (ZW) 425,440,440
425  TH=ZW1/ZW
      IF (RH=TB) 440,440,430
430  RB=TH
440  K1=K1+1

      RA=RA+RB
      A=A*EXP(MUE*RA)*DATEN(K1)
450  CONTINUE

      A=A/V
      F1=F*A
      DF1=DF*A
      IF (J=50) 461,461,460
460  WRITE(61,29) (IDENT(I),I=1,2)
      J=1
461  WRITE(61,10) NRF,H1,KK,L1,F,DF,A,F1,DF1
      GO TO 411
1000 WRITE(61,6) ZW
500  WRITE(61,12)
      END

```

ASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR ABSOR2

NO ERRORS

FORTRAN(1.1)/MASTER

```

SUBROUTINE GAUSOL(A,N,DIV)
C LOESUNG FIMFS LTNEAREN GLEICHUNGSSYSTEMS MIT HOECHSTENS 3 UNBEKANNTE
DIMENSION A(3,4)
DIV=1.0
N2=N-1
N1=N+1
DO 9 I1=1,N2
L=0
R=A(I1,I1)
I1=I1+1
DO 3 IR=I1,N
IF(ABS(R)-ABS(A(IR,I1))) 2,3,3
2 R=A(IR,I1)
L=IR
3 CONTINUE
IF (R) 7,12,7
7 IF (L) 6,6,4
4 DO 5 IJ=I1,N1
X=A(L,IJ)
A(L,IJ)=A(I1,IJ)
5 A(I1,IJ)=X
6 DO 9 I2=I1,N
T=A(I2,I1)/A(I1,I1)
DO 8 I3=I1,N1
8 A(I2,I3)=A(I2,I3)-A(I1,I3)*T
9 CONTINUE
IF (A(N,N)) 14,12,14
14 A(N,N1)=A(N,N1)/A(N,N)
DO 11 I=1,N2
I1=N-I
I2=I1+1
DO 10 I3=I2,N
10 A(I1,N1)=A(I1,N1)-A(I1,I3)*A(I3,N1)
11 A(I1,N1)=A(I1,N1)/A(I1,I1)
RETURN
12 DIV=-1.0
RETURN
END

```

SI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR GAUSOL

NO ERRORS

## Zusammenfassung

Die Struktur des 6,6-Bisdimethylamino-fulvens wurde mit Hilfe zweier verschiedener Methoden aufgeklärt, einmal unter Verwendung der Fattersonfunktion durch Superposition mit anschließender Resymmetrisierung, zum anderen mit Hilfe direkter Methoden. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich für diese nichtzentrosymmetrische Struktur in der zentrosymmetrischen Obergruppe ein System von Näherungsphasen ermitteln läßt. Im Laufe der Strukturverfeinerung ließ sich erkennen, daß der Einfluß der Absorption gegenüber anderen experimentellen Meßfehlern nicht ins Gewicht fällt. Schließlich konnte gezeigt werden, daß der hier untersuchte Vertreter aus der Gruppe der heterosubstituierten Fulvene nicht ein gekreuzt konjugiertes Doppelbindungssystem aufweist, sondern eher als nicht-benzoider aromatischer Carbocyclus anzusehen ist.

## Literaturverzeichnis

- [ 1 ] P.T.BEURSKENS - A Computer Procedure for the Systematic Application of Sayre's Equation for Solving the Phase Problem for the Analysis of Centrosymmetric Structures - Acta Cryst. 17 (1964), 462 ff
- [ 2 ] M.J.BUERGER - Crystalstructure Analysis - New York 1961
- [ 3 ] H.BURZLAFF, K.HARTKE, G.SALAMON und R.SALAMON - Zur Kristallographie der heterosubstituierten Fulvene - Acta Cryst. B25 (1969), 990 ff
- [ 4 ] H.BURZLAFF, K.HARTKE und R.SALAMON - Die Kristall- und Molekülstruktur des 6,6-Äthylendimercaptofulvens - Chem. Ber. 103 (1970), 156ff
- [ 5 ] W.R.BUSING, H.A.LEVY und D.J.WEHE - FORTRAN-Program for Calculating Single Crystal Absorption Corrections - OAK Ridge ORNL-TM-229
- [ 6 ] W.R.BUSING und H.A.LEVY - A Crystallographic Least Squares Refinement Program for the IBM 704 - OAK Ridge ORNL-59-4-37
- [ 7 ] W.COCHRAN und M.M.WOOLFSON - The Theory of Sign Relations between Structure Factors - Acta Cryst. 8 (1955), 1ff
- [ 8 ] H.HAUPTMANN und J.KARLE - The Phases and Magnitudes of the Structure Factors - Acta Cryst. 3 (1950), 181 ff
- [ 9 ] E.HELLNER - Zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Superpositionsmethoden - Z.Krist. 108 (1956), 64 ff
- [ 10 ] I.L.KARLE und J.KARLE - An Application of a New Phase Determination Procedure of the Structure of cyclo(hexaglycyl)Hemihydrate - Acta Cryst. 16 (1963), 969 ff
- [ 11 ] I.L.KARLE und J.KARLE - The Symbolic Addition Procedure for Phase Determination for Centrosymmetric and Noncentrosymmetric Crystals - Acta Cryst. 21 (1966), 849 ff
- [ 12 ] J.KARLE, K.S.DRAGONETTE und S.A.BRENNER - The Crystal and Molecular Structure of the Serotonin-Creatinine Sulphate Complex - Acta Cryst. 19 (1965), 713 ff
- [ 13 ] A.L.PATTERSON - A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals - Phys. Rev. 46 (1934), 372 ff
- [ 14 ] A.L.PATTERSON - A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals - Z.Krist. A90 (1935), 517 ff
- [ 15 ] D.SAYRE - The Squaring Method: a New Method for Phase Determination - Acta Cryst. 5 (1952), 60 ff

- [16] A.J.C.WILSON - The Probability Distribution of X-Ray Intensities - Acta Cryst. 2 (1949), 318 ff
- [17] M.M.WOOLFSON - Direct Methods in Crystallography, Oxford At the Clarendon Press 1961
- [18] D.M.WRINCH - The Geometry of Discrete Vector Maps - Phil.Mag. 27 (1939), 98 ff
- [19] G.GERMAIN, P.MAIN und M.M.WOOLFSON - On the Application of Phase Relationships to Complex Structures. Getting a Good Start - Acta Cryst. B26 (1970), 274 ff
- [20] G.SALANON - 6,6-Diamino-fulvene - Dissertation Marburg 1970



## Lebenslauf

Ich wurde am 12. Oktober 1942 als Tochter des Dr. med. Friedrich Salamon und seiner Ehefrau Dr. med. Adolfine, geb. Mewaldt, in Berlin geboren. Ab Ostern 1949 besuchte ich die Volksschule in Preetz in Holstein, ab Ostern 1953 die Kieler Gelehrtenschule. Dort legte ich am 12. Februar 1962 die Reifeprüfung ab. Dann studierte ich Mathematik, im Sommersemester 1962 in Kiel, vom Wintersemester 1962/63 bis zum Frühjahr 1968 in Göttingen. Hier legte ich im November 1965 die Vordiplom- und im Mai 1968 die Hauptdiplomprüfung in Mathematik ab. Seit dem Sommersemester 1968 befasse ich mich hier an der Universität Erlangen-Nürnberg hauptsächlich mit Kristallographie und Struktur-forschung. Am 17. Juli 1970 heiratete ich den Diplom-mathematiker Reinhold Böhme aus Tuttlingen.









## **Offsetdruck-Fotodruck**

---

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

---